

الدكتور ابراهيم سالم منصور



هندسة التآكل

والطرق الفنية في التصدي له!



دار الراتب الجامعية

هندسة الأكل
والطرق الخفية في التحدي له!

بسم الله الرحمن الرحيم

حقوق الطبع محفوظة للناسر

إن حقوق طبع ونشر وتوزيع هذا الكتاب محفوظة للناسر فقط، ولا يجوز استخدام جزء أو قسم أو برنامج من محتوياته دون الحصول على موافقة خطية مختومة من دار الراتب الجامعية في بيروت

هندسة التآكل

والطرق الفنية في التصدي له!

الدكتور
أبراهيم سالم منصور
أستاذ الهندسة الكيماوية
بجامعة الاسكندرية

دار الراتب الجامعية



شركة منشورات :

دار الراتب الجامعية

سجل تجاري ٤٧١٨٤ / بيروت

الادارة : بناية اسكندراني رقم (٣) الطابق (٢) مقابل مسجد الجامعة

المكتبة : بيروت - شابة سعيدة جعفر - تجاه جامعة بيروت العربية

ص.ب. ١٩٥٢٢٩ بيروت / لبنان

تلفون : ٣٠٦٥٠٥ - ٣١٧١٦٩ - ٣١٣٩٢٣ - ص.ب. ١٩٥٢٢٩

تلكم RATEB 43917LE

الفهرس

* الباب الأول:

قوانين فاراداي ٧

* الباب الثاني:

تعاريف كهروكيميائية ذات أهمية لتفهم العمليات

التأكلية ٤٥

* الباب الثالث:

أولاً: الأساسيات العملية للتآكل ٩١

ثانياً: ميكانيكية التآكل الكهروكيميائي ١٠٨

* الباب الرابع:

السيطرة على التآكل ١٩٣

علمة الناشر

اعتمدنا منذ بدء عملنا في صناعة الكتاب أسلوب التخصص في المجالات الهندسية بفروعها والالكترونية والتقنية، ومواكبة أي تطور يطرأ عليها، حرصا منا على تغطية فراغ كبير في مكتبتنا العربية، وحتى لا نشئت في مجالات العلوم الانسانية الواسعة والتي يغطي قسم كبير منها الزملاء الاكارم في لبنان والوطن العربي، وأيضا حتى لا نضيع في بحر العناوين الواسع، ويكون تخصصنا يغطي قسما هاما لم يأخذ حقه كاملا لهذا الوقت، وحتى يصبح للتقني والمهندس والمبرمج مكتبته العربية ومرجعها المناسب بلغته الحية.

لا ننكر ان المسيرة في هذا المجال العلمي شاقة وصعبة، خاصة في عدم جدواها من الناحية التجارية في كثير من الاحيان، لعدة اعتبارات عملانية معروفة لأغلب دور النشر حيث ان العمل فيها دقيق وشاق، وكميات طبعها ضئيلة قياسا بغيرها وهي بالتالي ليست مجزية نسبة لقلّة عدد المتخصصين بمجالاتها، أو بالنسبة للفترة الزمنية الطويلة التي توزع بها. .

لكننا وبشجيع ملموس من الهيئات العلمية والجامعات العربية، والمهندس التقني العربي، مستمرين في العطاء والمثابرة لتقديم كل جديد ومفيد.

نتقدم بالشكر العميق لكل مساهم بالتعاون معنا، ونخص بالذكر أعمدة الاساس في مؤسستنا، العمداء ورؤساء الأقسام والاساتذة والدكاترة المؤلفين والمدرسين في كلية الهندسة بفروعها في جامعة بيروت العربية، لهم منا أسمى آيات الشكر والامتنان، ونخص بالذكر المرحوم استاذنا الكبير عباس بيه بيومي واصدقائه الاوفياء، والذين كان لهم الفضل الكبير علينا في ما وصلنا اليه من نجاح وتفوق. آمّلين من كل من يقرأ افتتاحيتنا قراءة الفاتحة عن روحه الطاهرة.

والله ولي التوفيق

المساب الأول

قوانين فاراداي

عند مرور تيار كهربي في محلول اليكتروليتي موضوع في خلية تحليل كهربي فإن هناك تغيراً كهروكيمياوياً يحدث عند الأقطاب ويتوقف مقدار التغير الحادث عند الأقطاب على كمية الكهربية المارة ويحدد العلاقة بين هاتين الكميتين ما يعرف باسم قوانين فاراداي .

قوانين فاراداي

قام فاراداي بدراسة التغيرات الكيميائية المصاحبة لمرور كمية معينة من الكهربية ومن تجاربه العديدة استنتج القانونان التاليان :

قانون فاراداي الأول :

وينص على أن : كمية التغير الكيماوي الناشئ من مرور تيار كهربي في محلول اليكتروليتي تتناسب تناسباً طردياً مع كمية الكهربية المارة خلال المحلول وعلى ذلك فلو رمزنا لوزن المادة الذائبة أو المترسبة بفعل الكهربية بالرمز (m) ولشدة التيار الكهربي المارّ في المحلول الأليكتروليتي بالرمز (I) ولزمن مرور التيار بالرمز (t) ، فإن قانون فاراداي الأول يمكن التعبير عنه رياضياً كما يلي :

$$M \propto I t \dots\dots\dots (1)$$

ويلاحظ أن الكمية (I.t) هي كمية الكهرباء ووحداتها أمبير ثانية أو كولوم ومن المعادلة رقم (1) يمكن كتابة المعادلة التالية :

$$m = \omega_e \cdot I \cdot t \quad \dots\dots\dots (2)$$

حيث أن :

ω_e = هو ثابت التناسب وهو يساوي الوزن الذائب أو المترسب (m) عندما تكون كمية الكهرباء المارة مساوية لكولوم واحد . ويسمى هذا الوزن بالمكافئ الكيميائي الكهربائي . (Electro - Chemical Equivalent).

قانون فاراداي الثاني :

وينص هذا القانون على أن أوزان المواد الذائبة بواسطة كمية واحدة من الكهرباء تتناسب تناسباً طردياً مع الوزن المكافئ لهذه المادة .

فإذا فرضنا أن الوزن الذري للعنصر هو (A) وإن تكافؤه هو (Z) فإنه يمكن التعبير عن قانون فاراداي الثاني رياضياً كما يلي :

$$m \propto \dots\dots\dots (3)$$

ومن المعادلتين (1)، (3) يمكن كتابة ما يلي :

$$m \propto I t \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$m = \frac{A \cdot I \cdot T}{Z \cdot F} \quad \dots\dots\dots (5)$$

حيث $\frac{1}{F}$ هو ثابت التناسب أما (F) فهي الفاراداي وهي كمية الكهرباء اللازمة لإذابة أو ترسيب الوزن المكافئ من العنصر أو المركب ويساوي عددياً 96500 كولوم أما $\frac{A}{Z}$ فهي الوزن المكافئ للعنصر ويرمز له بالرمز (e) . وعلى ضوء ما تقدم يمكن كتابة المعادلة التالية :

$$m = \frac{I \cdot t \cdot e}{96500} \quad \dots\dots\dots (6)$$

تعريف للوحدات الأساسية :

الأمبير : هي كمية الكهرباء التي إذا أمر في محلول ملح من أملاح الفضة لمدة ثانية واحدة لتسبب في ترسيب (١,١١٨ ميلي جرام) من الفضة.

الأوم : هو عبارة عن المقاومة لعمود من الزئبق طوله (١٠٦,٣ سم) ووزنه ١٤٤٥,٢١ جم.

الفولت : هو عبارة عن فرق الجهد اللازم تسليطه لمرار تيار مقداره أمبير واحد خلال مقاومة مقدارها أوم واحد.

كمية الكهرباء : هي حاصل ضرب شدة التيار في زمن مرور التيار ووحداتها هي الكولوم.

$$Q = I \times t \dots\dots\dots(7)$$

حيث (Q) هي كمية الكهرباء ، (I) هي شدة التيار ، (t) هي الزمن

الشغل الكهربائي : هو حاصل ضرب كمية الكهرباء المارة في فرق الجهد.

$$\omega = Q \times V = ItV \dots\dots\dots(8)$$

حيث : (ω) هي الشغل الكهربائي ، (V) هي فرق الجهد.

القدرة الكهربائية : هي معدل بذل الشغل الكهربائي وسنرمز لها بالرمز (P).

$$P = \frac{\omega}{t} \dots\dots\dots(9)$$

كثافة التيار (i) هي خارج قسمة شدة التيار على مساحة القطب (A) المأخوذ تحت الدراسة .

$$i - \frac{1}{A} \dots \dots \dots (10)$$

كفاءة التيار وأسباب عدم كفاءته

في العمليات الكهروكيميائية يستغل التيار الكهربائي لإحداث تغير كيميائي ولكن في كثير من العمليات الكهروكيميائية يحدث أكثر من تفاعل كيميائي واحد عند الأقطاب، وهذا يؤدي إلى تناقص في كفاءة استخدام الطاقة الكهربائية في إجراء التغير الأساسي المطلوب عند الأقطاب . وكلما زاد الجزء من التيار المستخدم في إجراء التفاعلات الجانبية كلما قلت كفاءة التيار .

وتعرف كفاءة التيار بأنها ذلك القدر من التيار الذي يستهلك في إنتاج المنتج الأساسي أو الرئيسي ، وهناك أسباب عديدة تسبب في عدم كفاءة التيار أثناء العمليات الكهروكيميائية منها :

١ - إعادة اتحاد نواتج المصعد والمهبط :

ومثال ذلك تحليل المحلول المائي لكلوريد الصوديوم فيتكون عند الكاثود أيديروكسيد الصوديوم بينما يتكون عند الأنود غاز الكلور وهو غاز له ذوبانية محدودة في الماء فإذا لم تصمم الخلية الكهربائية التصميم الملائم أي بحيث يتم عزل مقصورة الأنود عن مقصورة الكاثود فإننا نجد أن هذا الغاز ينتشر نحو الكاثود حيث يتفاعل مع أيديروكسيد الصوديوم مكوناً ما يسمى بأكسي كلوريد الصوديوم . ونتيجة لذلك تقل كمية الصودا الكاوية المتواجدة نتيجة استهلاكها في التفاعل السابق والذي يمكن توضيحه بالمعادلة التالية .



ومن الواضح أن هذا التفاعل سوف يؤدي إلى تناقص في كمية أيديروكسيد الصوديوم المتكون . والآن إذا كان الهدف الأساسي هو إنتاجها

فإن ذلك يتطلب فصل نواتج التفاعل الأنودي عن نواتج التفاعل الكاثودي باستخدام حاجز مسامي (Diaphragm or Porous membrane) .

والذي يسمح بانتشار الأيونات ولا يسمح بانتشار الجزيئات وبذلك يمكن تحسين كفاءة التيار بالخلية . أما إذا كان الهدف الأساسي هو إنتاج أوكسي كلوريد الصوديوم والذي يستخدم في عمليات التبييض للمنسوجات ولب الورق وخلافه فإنه في هذه الحالة يجب تخليص الخلية من هذا الحاجز المسامي مع مراعاة تزويد الخلية بمقلب كي يعمل على خلط نواتج التفاعل الأنودي مع نواتج التفاعل الكاثودي .

2- عدم ثبات النواتج الأساسية عند الأقطاب :

كما هو الحال في عملية إنتاج الألومنيوم فإن الحرارة الشديدة التي تتطلبها عملية الإنتاج للألومنيوم تؤدي إلى تبخر جزء منه ويتبع ذلك أن تكون الكمية المتراكمة عند الكاثود أقل من الكمية المفروضة انتاجها وفقاً لقوانين فاراداي .

3- التفاعل الكيميائي مع الأقطاب أو الألكتروليت المستخدم :

في عملية تحليل كلوريد الصوديوم نجد أن الكلور الناتج قد يتفاعل مع الأنود البلاتيني أو الجرافيتي أو قد يذوب الكلور في المحلول مكوناً للمهيكلوريت .

4- حدوث تفاعلات جانبية عند الأقطاب :

في كثير من العمليات الكهروكيميائية يحدث تصاعد الهيدروجين جنباً إلى جنب أثناء عمليات ترسيب الفلزات كهرياً وفي مثل هذه الحالة نجد أن جزءاً من التيار قد تم فقده في عمليات إنتاج الهيدروجين مما يؤدي إلى عدم كفاءة التيار .

التوصيل الكهربي للمحاليل الالكتروليتيّة

التوصيل الكهربي: « يمكن للتيار الكهربي أن ينتقل في المواد بطريقتين مختلفتين كما يلي :

أولاً : إنتقال التيار الكهربي خلال الموصلات الفلزية :

ويتم ذلك نتيجة حركة الالكترونات من طرف الموصل إلى الطرف الآخر ، وذلك لأنه من المعروف أن أجسام الفلزات تتكون في الغالب من ذرات فلزية متراسة في تناسق هندسي داخلي ، وهذه الذرات تتكون من أنوية تدور حولها الالكترونات في مدارات مختلفة البعد عن النواة ويسمى المدار الأخير بمدار التكافؤ ، وفي حالة الفلزات يكون المدار الأخير أكبر ما يمكن بحيث يصبح الترابط بين الالكترونات الموجودة في مدار التكافؤ وبين النواة أقل ما يمكن (نتيجة لكبر المسافة بين الالكترونات في هذا المدار وبين نواة الذرة) ، ولذلك تصبح هذه الالكترونات حرة الحركة تقريباً وتسمى بالالكترونات الحرة ، حيث تكون ما يسمى بالسحابة الالكترونية (أو الغاز الالكتروني) التي تتحرك بين الأنوية الموجبة التي تكون قد تكونت نتيجة لرحيل هذه الالكترونات عن الذرات المتعادلة الموجودة أصلاً ، ويلاحظ أن هذه الالكترونات الحرة تتحرك عشوائياً في كل الاتجاهات داخل جسم الفلز بحيث يظل الفلز في أي حالة متعادل من الناحية الكهربية طالما أنه لم يطبق أي جهد كهربي خارجي على الفلز . أما إذا طبق جهد كهربي على السلك الفلزي فإننا نجد أن هذه الالكترونات الحرة قد اتخذت الآن إتجاهاً محدداً (هو الاتجاه الحقيقي لسريان التيار الكهربي) ولا يصبح السلك الفلزي الآن متعادل كهربياً . ونتيجة لسريان الالكترونات داخل الموصل الفلزي ، فإنها كثيراً ما ترتطم بأيونات الفلز مما يتسبب في تحويل بعض الحركية لهذه الالكترونات إلى طاقة حرارية . ولذلك نجد أن درجة حرارة الموصل ترتفع وتزداد كمية الطاقة الكهربية المتحوّلة لحرارة كلما زادت مقاومة الموصل

الفلزي، ويسمى هذا النوع من التوصيل «بالتوصيل الفلزي للتيار» أو التوصيل الإلكتروني «Electronic Conductance».

ثانياً : التوصيل الكهربى خلال المحاليل :

ويتم التوصيل الكهربى خلال المحاليل عن طريق حركة الأيونات من قطب إلى قطب آخر ويسمى هذا التوصيل « بالتوصيل الأيونى » وذلك لأنه يعتمد أساساً على حركة الأيونات كما أنه أحياناً يسمى « بالتوصيل الالكتروليتى » وذلك لضرورة تواجد الألكتروليت في المحاليل المائية كي ينتقل التيار وهو يخضع لقوانين فاراداي .

العوامل التي تؤثر في التوصيل الكهربى للمحاليل :

1- عدد الأيونات :

يلاحظ أنه كلما زاد عدد الأيونات إزداد عدد الجسيمات التي تستطيع نقل التيار (إذ أنه هذا النوع من التوصيل يعتمد أساساً على حركة الأيونات) وبذلك نلاحظ أنه كلما زادت عدد الأيونات كلما زاد التوصيل الكهربى للمحلول وذلك إلى حد ما .

2- سرعة الأيونات :

كلما زادت سرعة الأيونات كلما زاد اعتمادها للتوصيل الكهربى ، ويلاحظ أن سرعة الأيون تعتمد على :

(أ) حجم الأيون : كلما زاد حجم الأيون زاد احتكاكه مع الوسط أثناء تحركه فيه وقلت سرعته .

(ب) وزن الأيون : كلما زاد وزن الأيون إحتاج إلى طاقة حركة اكبر لتحريكه .

(د) عدد الشحنات الكهربائية التي يحملها الأيون :

كلما زاد عدد الشحنات الكهربائية التي يحملها الأيون كلما زاد التجاذب المتبادل بينه وبين القطب المخالف له في الشحنة وزاد أيضاً التناافر بينه وبين القطب المماثل له في الشحنة مما يزيد من سرعته .

(هـ) درجة الحرارة :

درجة الحرارة تزيد من طاقة حركة الأيونات وتزيد من إنتشارها وتقلل من لزوجة الوسط وجميعها عوامل تؤدي إلى زيادة السرعة الأيونية.

التوصيل النوعي والتوصيل المكافئ : Specific and equivalent Conductance

المقاومة الكهربائية لسلك (R) تتناسب تناسباً طردياً مع طول الموصل وعكسياً مع مساحة مقطعه وعلى ذلك فإذا رمزنا للطول بالرمز (l) ومساحة المقطع بالرمز (A) فإن :

$$R \propto l \quad (1)$$

$$R \propto \frac{1}{A} \quad (2)$$

$$R \propto l/A \quad (3)$$

$$R = \rho \cdot l/A$$

حيث :

ρ = هي ثابت التناسب

وهي $R = 1$ عندما $l = 1 \text{ cm}$ و $A = 1 \text{ cm}^2$.

ولذلك فهي تعرف « بالمقاومة النوعية ».

تعريف المقاومة النوعية :

هي مقاومة سلك على شكل مكعب طول ضلعه = 1 سم . ويلاحظ أن :

$$R = R \cdot A/l$$

وعلى ذلك فإذا كانت وحدات المقاومة هي (الأوم) فإن وحدات (R) هي

$$(Ohm \cdot cm \text{ or } \Omega \cdot cm)$$

وفي دراستنا للمحاليل الالكتروليتيّة نجد أنه من الأنسب إستخدام التوصيل بدلاً من المقاومة .

ويعرف التوصيل بصفة عامة (C) بأنه مقلوب المقاومة .

$$C = 1/R \quad Ohm^{-1} \text{ or mhos}$$

$$C = \frac{A}{R \cdot l}$$

أما التوصيل النوعي (K) فهو أيضاً مقلوب المقاومة النوعية .

$$\kappa = 1/R \quad Ohm^{-1} \cdot Cm^{-1}$$

وبالتالي فإن التوصيل للمحلول (الكلي أو الأجمالي)

$$C = \kappa \cdot A / l \quad Ohm^{-1}$$

$$\kappa = C \cdot l / A \quad Ohm^{-1} \cdot Cm^{-1}$$

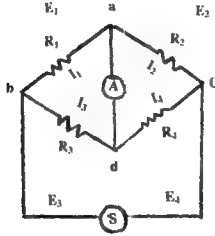
ويلاحظ أنه بينما وحدات المقاومة هي الأوم ، فإن وحدات التوصيل هي (Ohm⁻¹) .

طرق قياس المقاومة

تقاس المقاومة لأي موصل كهربي باستخدام الترتيب المعروف بـقنطرة

هوستانون Wheatstone وهي تتكون من أربعة أذرع :

الترتيب كما هو مبين بالرسم حيث (S) عبارة عن مصدر للتيار يربط ما بين النقطة (b) والنقطة (c). (A) عبارة عن أي جهاز للكشف عن مرور أي تيار كهربى موصل ما بين النقطة (a) والنقطة (d)، وغالباً ما يكون أميتر أو جلفانوميتر.



نفرض أن :

(E_1, E_2, E_3, E_4) هو فرق الجهد عبر الأذرع الأربعة .

وإذا فرضنا أن التيار المار في الأذرع هو الأربعة على الترتيب (I_1, I_2, I_3, I_4) وبتطبيق قانون أوم يمكننا الحصول على العلاقات التالية :

$$E_1 = I_1 R_1 \quad , \quad E_2 = I_2 R_2$$

$$E_3 = I_3 R_3 \quad , \quad E_4 = I_4 R_4$$

وإذا ضبطت المقاومات بحيث تكون القنطرة في حالة إتزان (ومعنى ذلك أنه لا يمر أي تيار خلال الأميتر أو الجلفانوميتر (A) وإذا كانت الحالة كذلك فإن الجهد عند النقطة (a) لابد وأن يكون مساوياً للجهد عند (d) ،

وحيث أن الذراع (ab) والذراع (bd) متصلتان عند النقطة (b):

∴ الجهد عند النقطة (a) والجهد عند النقطة (d) متساويان كما أوضحنا سلفاً فإنه يتبع ذلك أن الانخفاض في الجهد عبر الذراع (ab) (E_1) يجب أن تكون مساوياً للانحدار في الجهد عبر الذراع (bd) (E_3) وبالمثل يمكن إثبات أن ($E_2 = E_4$) وعلى ذلك نحصل على العلاقتين التاليتين:

$$E_1 = E_3, E_2 = E_4$$

وبالتعويض في هاتين العلاقتين بالعلاقات الأربعة التي سبق الحصول عليها نحصل على الصورة التالية للعلاقتين السابقتين:

$$I_1 R_1 = I_3 R_3 \quad (1)$$

$$I_2 R_2 = I_4 R_4 \quad (2)$$

وبقسمة العلاقة (1) على العلاقة (2) نحصل على المعادلة رقم (3).

$$\frac{I_1 \cdot R_1}{I_2 \cdot R_2} = \frac{I_3 \cdot R_3}{I_4 \cdot R_4} \quad (3)$$

∴ لن يكون هناك أي تيار يمر خلال القنطرة فإن التيار المار خلال الفرع (ab) لا بد وأن يكون مساوياً للتيار المار خلال الفرع (ac) أي أن:

$$I_1 = I_2$$

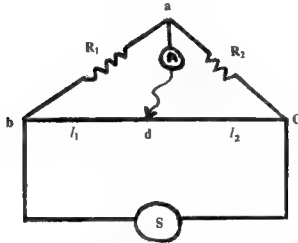
وبالمثل يكون التيار المار في الذراع (bd) مساوياً للتيار المار خلال الذراع (cd) أي أن:

$$I_3 = I_4$$

وبذلك فإنه ينتج أنه عند الاتزان للقنطرة فإن العلاقة بين المقاومات المكونة لأذرع القنطرة الأربعة تتخذ الصورة التالية:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$$

وبذلك إذا علم ثلاثة من المقاومات عدا المقاومة الرابعة فإنه من المعادلة السابقة يمكن حساب قيمة المقاومة المجهولة. وعادة تكون (R_1) غير معلومة بينما تكون (R_2) صندوق مقاومات يحتوي على عدد من المقاومات المألوفة. أما بالنسبة للمقاومات (R_1, R_2) فيمكن أن تكون عبارة عن سلك متجانس متماثل: (bdc) كما هو مبين بالشكل.



ويتحدد موضع d بحيث تكون القنطرة ممتزة أي عندما لا يمر أي تيار كهربائي خلال الأميتر (A) ونظراً لأن السلك متجانس فإنه بالنسبة (R_2/R_1) يمكن اتخاذها كالنسبة بين الأطوال (bd) و (dc) أي تساوي النسبة بين l_1/l_2 .

قياس المقاومة للالكتروليت

إذا مر تيار مستمر خلال محلول الكتروليتي لقياس مقاومته فإن النتائج التي نحصل عليها تكون محتوية على الكثير من الأخطاء كما أنه يلاحظ في هذه الحالة وجود حيود عن قانون أوم وسبب ذلك أنه عندما يمر تيار مستمر خلال محلول الكتروليتي فإنه يحدث تفاعل كيميائي ويصحب ذلك تغير في التركيز للمحلول وعلى ذلك تكون المقاومة المقاسة للمحلول بعد حدوث تغير في تركيزه ولذا تعتبر مثل هذه القياسات قياسات غير دقيقة. كما أنه يمكن أن

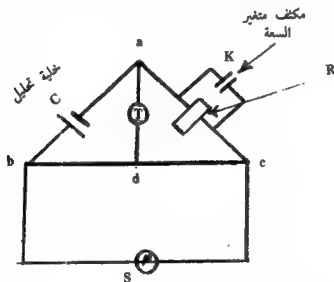
تتصاعد غازات أثناء عملية التحليل عند الأقطاب ويمكن لهذه الغازات أن تلتصق بسطح الأقطاب وتسبب عزل للأقطاب عن المحلول الالكتروليتي مما يجعل قيمة المقاومة المقاسة اكبر بكثير من المقاومة الحقيقية للمحلول وهي الظاهرة المسماة بالاستقطاب ، هذا بالإضافة إلى أنه نتيجة لاستخدام التيار المستمر فإنه يحدث تراكم للأيونات موجبة التكهرب حول القطب السالب وللأيونات سالبة التكهرب حول القطب الموجب وهذا من شأنه أن يولد (قوة دافعة كهربية) داخلية تعمل في اتجاه معاكس للجهد المطبق على الخلية المستخدمة في قياس التوصيل مما يقلل من الجهد المحصل ويؤدي إلى الحصول على نتائج غير دقيقة ، ولذلك كان الاتجاه الآن لمعالجة هذه الأخطاء إلى استخدام تيار متردد سريع ذو كثافة منخفضة ونتيجة للتردد فإنه يحدث انعكاس في اتجاه التيار على الأقل (١٠٠٠ مرة في الثانية الواحدة) ، وبذلك نجد أن الاستقطاب الناشئ من دفعة كهربية يتعادل كلية في الدفعة التالية (لأنها سوف تكون مخالفة في الاتجاه) على فرض أن الدفعات متماثلة وبذلك يمكن التغلب على :

(أ) التغير في تركيز المحلول نتيجة لمرور التيار الكهربي إذ أن أي تغير في التركيز ينتج بواسطة دفعة كهربية معينة يمكن أن يتلاشى نهائياً بمرور الدفعة الثانية .

(ب) كما يمكن لهذه الطريقة القضاء على تراكم الأيونات المختلفة حول الأقطاب لأن كل قطب الآن يعمل كأنود وكاثود في نفس الوقت وتتغير إشارته مع تردد التيار (وفي حالتنا يصل هذا التغير إلى ١٠٠٠ مرة في الثانية الواحدة) .

أما ظاهرة الاستقطاب فيمكن القضاء عليها باستخدام أقطاب غير قابلة للاستقطاب وكذلك باستخدام ملف للحث (Induction Coil) كمصدر للتيار المتردد ، كما يجب في هذه الحالة استخدام أذن تليفونية لتحسس مرور

التيار المتردد المستخدم في قياس التوصيل الكهربى في المحاليل الألكتروليتي ويوضع المحلول الألكتروليتي في خلية خاصة في قنطرة هوبستون كما هو موضح بالرسم والمشار إليها بالرمز (C) في الذراع ab وصندوق المقاومات (R) في الذراع ac أما مصدر التيار المتردد فهو (S) ، (T) هي الأذن التليفونية وعملياً تكون كل من dc ، bd عبارة عن سلك متجانس متماثل من سبيكة من فلز البلاتين ممتدة على مقياس متري (مسطرة مدرجة) ويمكن للنقطة d أن تنزلق عبر cb حتى نصل إلى نقطة التعادل وذلك عندما لا نسمع أي صوت خلال الأذن التليفونية. فإذا كان السلك bc متماثل فإن النسبة بين طول الذراعين bd ، dc تساوي النسبة بين مقاومتي هذين الزراعين. وإذا ما ضبطت المقاومة في صندوق المقاومات (R) بحيث كانت المقاومة فيه تساوي تقريباً المقاومة للألكتروليت في خلية التحليل فإن نقطة التوازن d نجد أنها أيضاً تقع في منتصف المسافة تقريباً، بين b,c.



وللدقة في قياسات التوصيل الكهربى فلا بد من احتياطات خاصة لازالة الأخطاء الناتجة من الحث الاجمالي للقنطرة ككل والذي من شأنه أن يجعل للحصول على أدنى صوت من الأذن التليفونية من أصعب ما يمكن ،

ويمكن تلافي ذلك عن طريق استعمال صندوق مقاومات جيد ، حيث تكون ملفات المقاومة فيه ملفوفة بطريقة ما بحيث تمحو الحث الذاتي للمقاومات ، كما يمكن استخدام مكثف متغير السعة عبر صندوق المقاومات وليكن (K) بحيث يضبط حتى نحصل على صوت تام الوضع في الأذن التليفونية .

الأقطاب التي تستخدم في قياسات التوصيل الكهربى :

هذه الأقطاب عبارة عن صفائح من البلاتين الغير قابل للالتواء ومثبتة في مواضع ثابتة عن طريق لحمها في مواضع معينة في الزجاج الخاص بخلية الأساس وحتى يزال أي أثر للاستقطاب يستخدم تيار متردد ، كما يفضل استخدام الأقطاب المصنوعة من البلاتين المغطى بطبقة من البلاتين المجزأ تجزئاً دقيقاً (البلاتين الأسود) ويسمى هذا النوع من البلاتين بالبلاتين المبلتن Platinized Platinium وتجري عملية البلتنة Platinization عن طريق إجراء عملية تحليل كهربى لمحلول يحتوي على (3%) من حمض الكلوروبلاتينيك إضافة (02. إلى 03٪) من خلاصات الرصاص وفائدة أملاح الرصاص أنها تساعد على تكوين راسب من حبيبات صغيرة متجانسة متماسكة . ويبدو أن البلاتين الأسود يساعد على اتحاد الأيدروجين والأكسجين المتولدان ، من النبضات المتتابعة من التيار وبذلك يمكن أن يحى أي آثار للاستقطاب .

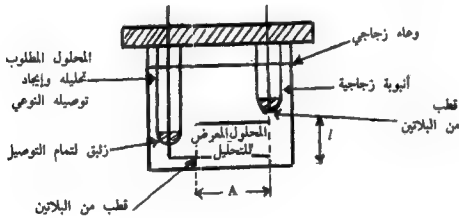
ولكن يجب أن يؤخذ في الاعتبار أن البلاتين الأسود أحياناً ما يسبب مشاكل مثل أكسدة المركبات العضوية كما يمكن أن يمتص كميات محسوسة من الالكترونوليت مما يسبب في تغيير في التركيز وتلافي ذلك كله يستبدل بالبلاتين الرمادي عن البلاتين الأسود ، ويمكن تحضير البلاتين الرمادي عن طريق تسخين البلاتين اللامع إلى درجة الاحمرار . وهذا النوع من الأقطاب يقضى نهائياً على الاستقطاب كما يقلل جداً من تأثير الصعوبات الموضحة أعلاه .

خلايا قياس التوصيل الكهربى للمخاليل الالكتروليتيه

The Conductivity Cell

النوع الأول :

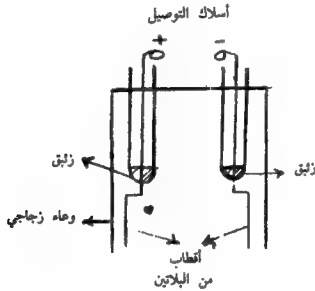
تصنع هذه الخلايا من زجاج غير قابل للذوبان (وذلك لأنها كثيراً ما تعمل في أوساط ذات قلوية عالية) ويجب أن تغسل جيداً بالماء المقطر ثم تجري لها عملية تبخير باستخدام بخار الماء وذلك للتأكد من أنها قد تخلصت تماماً من أي أيونات يحتمل أن تكون ملتصقة على أسطحها الداخلية ويوجد تصميمات متعددة وأشكال مختلفة من هذه الخلايا ، ومثال ذلك النوع الأول المبين بالرسم ويتكون من وعاء زجاجي له غطاء الأيونيت تنفذ خلاله أنبوتين شعريتين ملحوم بها أسلاك متوازية ولضمان تمام التوصيل الكهربى بين الأقطاب والأسلاك الحاملة للتيار توضع في الأنابيب الشعرية قليلاً من فلز الزئبق الذي يعمل على تأكيد التوصيل الكهربى دون إدخال مقاومات جديدة ويستخدم هذا النوع من الخلايا في المعامل الدراسية لإجراء التجارب القياسية .



النوع الثاني : (خلية الغمر dipping Type cell).

وتأخذ خلية الغمر الشكل المبين بالرسم وهي :

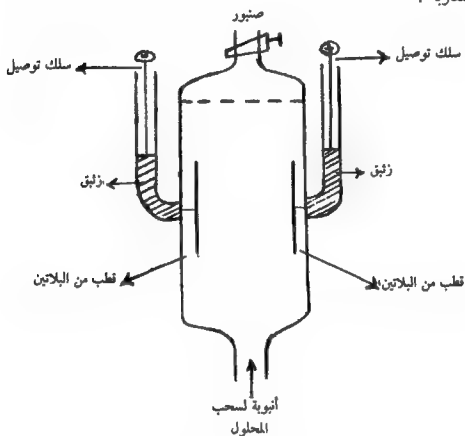
عبارة عن غلاف زجاجي أسطواني أو مخروطي الشكل يتدلى به أنبوبين شعريتين ملحوم بهما قطبين من البلاتين وتستخدم هذه الخلية كثيراً في الأغراض الصناعية حيث لا تحتاج إلى تجهيزات خاصة ولاجراء القياس بها تحمل إلى موقع العمل وتغمر في المحاليل المراد قياس توصيلها ، وتوصل أطرافها بجهاز قياس التوصيل الكهربائي ، ويلاحظ أن مثل هذا النوع من الخلايا يستخدم في قياس المحاليل ذات التوصيل العالي (أي ذات المقاومة المنخفضة) وذلك نظراً لبعدها الأقطاب بعضها عن بعض بمسافة كبيرة .



النوع الثالث : (خلايا التوصيل التي تتخذ شكل ماصة Pippette Type)

وتأخذ هذه الخلية شكل الماصة ومزودة بصنبور في الأنبوبة العلوية بقصد الاحتفاظ بالمحلول أثناء عملية القياس وذلك عن طريق قفل الصنبور . أما إذا أريد التخلص من المحلول فيجري عملية فتح للصنبور

فيندفع المحلول إلى أسفل ويستخدم هذا النوع من الخلايا في الصناعة لسهولة تداوله فينقل إلى موقع العمل حيث تجري القياسات الكهربائية اللازمة ويختلف هذا النوع من الخلايا عن سابقه في أنه يستخدم في قياس المحاليل ذات المقاومة الكبيرة والتوصيل الأقل وذلك نظراً لأن الأقطاب إلى حد ما متقاربة .



The مواصفات الماء المستخدم في قياسات التوصيل الكهربائي :

Conductivity Water.

الماء المقطر موصل رديء للكهربية ، ولكن نظراً لتواجد بعض الشوائب مثل الامونيا وثاني أكسيد الكربون وآثار من مواد ذائبة أخرى ناشئة من الأوعية التي تحفظ فيها هذه المياه ونتيجة للهواء والأتربة وخلافه فإننا نجد أن التوصيل الكهربائي للماء المقطر عالي نسبياً إلى درجة أنه قد يؤدي إلى أخطاء

إذا ما استخدم هذا الماء في القياسات الخاصة بالتوصيل الكهربائي لأي الكتروليت . وسبب ذلك أن التوصيل الكهربائي المقاس سوف يكون مجموع التوصيل الكهربائي للالكتروليت مضافاً إليه الشوائب الموجودة في الماء . ومعظم تأثير هذه الشوائب خصوصاً إذا كان الالكتروليت المراد قياس التوصيل الكهربائي له عبارة عن الكتروليت ضعيف (أي لا يتأين كلية إلى أيونات) . وفي عدد محدود من الالكتروليتات فإن التوصيل الكهربائي لها يمكن الحصول عليه عن طريق اقتطاع التوصيل الكهربائي للماء من التوصيل الكهربائي الكلي للماء والالكتروليت . إلا أنه ليست الحالة بهذه السهولة دائماً إذ أن هناك عوامل أخرى تدخل في الاعتبار ومنها أنه ربما يكون لهذه الشوائب المقدرة على الدخول في تفاعل كيميائي مع الالكتروليت المراد قياس التوصيل الكهربائي له منتجة مواد جديدة لها توصيل كهربائي مخالف . هذا بالإضافة إلى أن هذه الشوائب أحياناً ما يكون لها تأثير على وضع الاتزان الأيوني للالكتروليت ومثال ذلك أنها ربما تؤثر بما يسمى بتأثير الأيون المشترك الذي يمكن توضيحه بالمعادلات التالية .



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

K_a = ثابت التأين الحامض الخليك

ولذلك نجد أنه من الضروري في عمليات قياس التوصيل الكهربائي للالكتروليتات ان نستخدم نوع معين من الماء يسمى ماء قياس التوصيل الكهربائي H_2O The Conductivity وأهم خواص هذا الماء أنه لا يحتوي على أي شوائب وأملاح ، ولقد قام كوهال راوش Kolhrusch بتحضير ماء قياس التوصيل الكهربائي عن طريق تقطير الماء في وجود برمنجنات البوتاسيوم

القاعدية تحت ضغط منخفض ، وفائدة برمنجنات البوتاسيوم هي أكسدة المواد العضوية التي يحتمل أن تتواجد في الماء إلى ثاني أكسيد الكربون والماء وبعض أملاح النشادر - أما فائدة وجود القاعدة (وتستخدم غالباً الصودا الكاوية) حتى تتحد مع (CO₂) المتكون وتحوله من صورة قابلة للتطاير إلى صورة غير قابلة للتطاير . ولضمان تحرير الماء الناتج من أية أيونات غريبة فلقد أعاد كوهال راوش Kohlrausch تقطير الماء (48 مرة) جامعاً الماء المقطر الناتج في المرات الأولى للتقطير في أوعية زجاجية من زجاج ذو صلابة عالية ثم في أوعية من النيكل فأوعية من الفضة ، وفي النهاية تم جمعها في أوعية من البلاتين وكان التوصيل النوعي للماء الذي حصل عليه هو :

$$(4 \times 10^{-10} \text{ أوم}^{-1} \cdot \text{سم}^{-1}) .$$

ويمكن الحصول على ماء نقي بالقدر اللازم لاستخدامه في عمليات قياس التوصيل الكهربائي وذلك عن طريق تقطير الماء العادي عدة مرات في وجود محلول برمنجنات البوتاسيوم القاعدية أي في وجود قاعدة .
ثابت الخلية وكيفية حسابه :

من المعلوم أن التوصيل النوعي لالكتروليت ما يمكن التعبير عنه كما يلي :

$$\kappa = 1 / R \cdot l / A$$

حيث:

K = هو التوصيل النوعي ، R = هي المقاومة الكلية للمحلول .

l = هي المسافة بين الأقطاب ، A = هي مساحة القطب

ويلاحظ أن المقدار l / A يكون كمية ثابتة للخلية الواحدة ويسمى هذا المقدار بثابت الخلية The Cell Constant ويرمز له بالرمز κ وله الوحدات

(سم⁻¹) ، وبذلك يمكن كتابة العلاقة السابقة كما يلي :

$$\kappa = K/R$$

وليس من المناسب قياس أو تحديد قيم كل من A ، I قياساً ، لأن ذلك في منتهى الصعوبة ولأن المساحة الحقيقية لا تمثل المساحة المقاسة هندسياً إلا إذا كان السطح أولاً تام الاستواء وثانياً تام النعومة . وهذه ما يستحيل تواجده عملياً ولذلك فإنها تقاس معملياً وذلك عن طريق قياس المقاومة R للالكتروليت معلوم توصيله النوعي κ ومن المعادلة السابقة تصبح كل من κ ، R معلومتان وبذلك يسهل حساب ثابت الخلية κ .

والالكتروليت الذي يستخدم دائماً في مثل هذه القياسات هو كلوريد البوتاسيوم KCl وذلك لأن التوصيل النوعي لهذا الالكتروليت معروف إلى درجة عالية من الدقة .

تأثير التركيز على كل من التوصيل المكافئ والتوصيل النوعي .

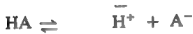
يتأثر كل من التوصيل المكافئ والتوصيل النوعي بزيادة التركيز ويكون هذا التأثير أكبر في حالة الاليكتروليات الضعيفة عنه في حالة الاليكتروليات القوية ويمكن تفسير تأثير التركيز على كل من التوصيل المكافئ والتوصيل النوعي كما يلي :

أولاً : تأثير التركيز على التوصيل المكافئ :

من القياسات للتوصيل المكافئ للالكتروليات عند تراكيز مختلفة وجد أن التوصيل المكافئ يزداد كلما قل التركيز ، ويفسر هذا التناقص في التوصيل المكافئ مع زيادة التركيز في اتجاهين : الأول ينحصر الاليكتروليات الضعيفة والاتجاه الثاني ينحصر الاليكتروليات القوية .

1 - نظرية أرهينوس لتفسير تناقص التوصيل المكافئ مع زيادة التركيز في حالة الالكتروليتات الضعيفة .

وتعزى هذه النظرية التناقص في التوصيل المكافئ مع زيادة التركيز إلى النقص في درجة التأين (تعرف درجة التأين بأنها كمية الالكتروليت والتي تتحول من جزيئات متعادلة إلى أيونات من واحد جرام جزيئي). ولما كانت الأيونات هي المسؤولة عن توصيل التيار فإن أي تناقص في عدد هذه الأيونات يتسبب أيضاً في تناقص التوصيل المكافئ . ويمكن الحصول على تأثير التغير في التركيز على درجة التأين وذلك بتطبيق قانون استوالد للتخفيف (قانون فصل الكتلة على الإزانات الأيونية) على التأين للالكتروليت الضعيف HA على سبيل المثال :



1 (عدد الجزيئات الموجودة أصلاً)

α (درجة التأين)

α α $1 - \alpha$ (عدد الجزيئات الموجودة بعد التأين)

ولاي تركيز وليكن (C)

$$C(1 - \alpha) \quad C\alpha \quad C\alpha$$

وعليه يكون ثابت التأين للحامض يمكن التعبير عنه حسب المعادلة التالية .

$$K = \frac{[H^+] [A^-]}{[HA]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)}$$

$$= \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

ونظراً لأن الالكتروليت ضعيف فإن قيمة درجة التأين (α) تكون

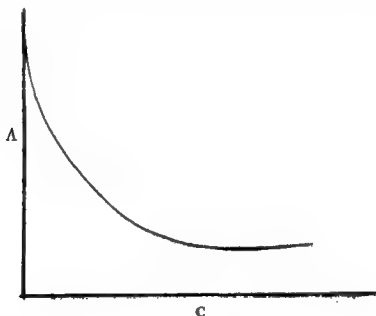
صغيرة إلى درجة أنه يمكن إهمالها دونما خطأ كبير وبالتالي فإن :

$$K = C\alpha^2$$

$$\alpha^2 = \frac{K}{C}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

ومن العلاقة الأخيرة نبين أنه كلما زاد التركيز فإن قيمة (α) تتناقص (K ثابت التآين للحامض مقدار ثابت لا يتغير إلا بتغير درجة الحرارة)، وعلى ذلك فإنه كلما قل التركيز تزداد عدد الأيونات المتأينة من كل جرام مكافئ من الالكتروليت وبالتالي يزداد التوصيل المكافئ أيضاً ويتغير التوصيل المكافئ مع التركيز في حالة الخليك وكما هو مبين بالشكل التالي. ومن هذا الشكل يتضح أنه مع زيادة التخفيف يأخذ التوصيل المكافئ في التزايد حتى يصل إلى قيمة نهائية تسمى (Λ_0) أي التوصيل المكافئ عند تركيز يساوي صفر وأحياناً يرمز له بالرمز Λ_∞ أي عند تخفيف لا نهائي.



معنى درجة التأين أو النسبة α_c/α_0 :

ولما كان التناقص في التوصيل المكافئ في حالة الأليكتروليئات الضعيفة سببه تناقص عدد الأيونات مع زيادة التركيز لذا فإننا نجد أنه عند التخفيف اللانهاثي وعندما يصل التوصيل المكافئ إلى أعلى قيمة له تكون كل الجزئيات قد تحولت إلى أيونات وتكون قيمة درجة التأين (α) في هذه الحالة مساوية للواحد الصحيح . أما عند أي تركيز آخر وليكن (C) فإن قيمة (α) تكون أقل من الواحد الصحيح ويمكن حساب قيمتها من المعادلة التالية :

$$\alpha = \frac{\alpha_c}{\alpha_0}$$

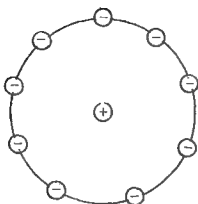
حيث (α_c) هو التوصيل المكافئ عند التركيز (C).

2- نظرية التجاذب المتبادل بين الأيونات :

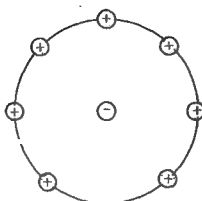
أعزى أرهينوس في نظريته لتفسير تناقص التوصيل المكافئ مع زيادة التركيز إلى التناقص من درجة التأين . وهذا يتناسب في الحقيقة وحالة الأليكتروليئات الضعيفة مثل حامض الخليك وهيدروكسيد الأمونيوم . . إلخ . ولكن هذه النظرية فشلت تماماً في معالجة الأمر بالنسبة للالكتروليتات القوية خصوصاً وأن البحوث المتقدمة بواسطة الأشعة السينية وخلافه قد أكدت أن مثل هذه الالكتروليتات تكون متأينة تماماً حتى وهي في حالة الصلابة . ولا علاقة على الإطلاق بين عدد الأيونات الناتجة من تأين واحد جم مكافئ من الأليكتروليت وبين تركيزه . ومن الواضح تماماً أنه عند إذابة هذه الالكتروليتات في الماء فكل ما في الأمر أن هذه الأيونات تصبح الآن حرة الحركة في نقل التيار الكهربائي . (يصعب حركة هذه الأيونات وهي موجودة في حلالة الصلابة نظراً ل تماسكها داخل البناء البللوري للأملاح الصلبة نتيجة لقوى التجاذب المختلفة ، إلا أنه عندما تتحول إلى مصهور فإن الأيونات في

هذه الحالة تمتلك الطاقة اللازمة لفهر قوى التجاذب وتصبح حرة الحركة وتستطيع نقل التيار دون الحاجة إلى وجود مذبذب يمنحها مرونة الحركة ويجريها من قيود الحالة الصلبة ويحولها إلى محلول)، وطالما أن هذه المواد متواجدة على صورة أيونات حتى وهي في حالة الصلابة حيث تكون المسافات البينية بينها أصغر ما يمكن فلا بد أن تكون تامة التأين في المحاليل .

وإذا كانت الحالة كذلك فما هو السبب إذاً لتناقص التوصيل المكافئ . مع زيادة التركيز خصوصاً وأنا اعتبرنا أن عدد الأيونات الناتجة من تأين واحد جرام مكافئ من الأليكتروليت القوى كمية ثابتة لا تتوقف على التركيز ، ولقد قدمت النظريات الحديثة التي أقامها كل من (دي باي ، وهيكل ، وأونساجر Debye, Huckel and onsager) . التفسير لهذا التناقص في التوصيل المكافئ مع زيادة التركيز على أن سببه التناقص في السرعة الأيونية . وأهم أسس هذه النظرية أن الأيونات في المحاليل المخففة تكون نسبياً مبتعدة عن بعضها وبذلك يكون تأثير بعضها على البعض الآخر أقل ما يمكن . ولكن كلما زاد التركيز فإن الأيونات تأخذ في الإقتراب شيئاً فشيئاً وبالتالي يزداد التجاذب الأليكتروستاتيكي بين الأيونات المختلفة مما ينجم عنه تناقص في سرعاتها ويتبع ذلك تناقص في توصيلها المكافئ . وواضح أن احتمال تواجد أيون مخالف في الشحنة بجوار أيون معين أعلى من وجود أيون من نفس الشحنة ولذلك فإن النظرية تنص على أن كل أيون يكون محاطاً بجو أيوني متماثل من أيونات مخالفة له في الشحنة بحيث تكون الشحنة النهائية لهذا الجو الأيوني مخالفة لشحنة الأيون الأصلي . وعندما تطبق القوة الدافعة الكهربائية فما يقتضي أن تتحرك الأيونات الموجبة في اتجاه الكاثود والأيونات السالبة نحو الأنود أي أن : مركز الجو الأيوني في اتجاه والغلاف نفسه (الجو الأيوني المحيط به) في اتجاه معاكس وعلى ذلك نجد أن أيون المركز يحاول أن يتخلص من الجو الأيوني ، والجو الأيوني بدوره يحاول أن يتخلص من التجاذب بينه وبين أيون المركز مما يتطلب وقتاً أطول من ذلك اللازم عندما لا يكون هناك

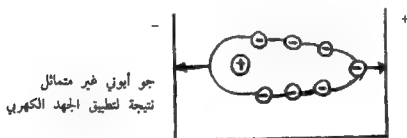


أيون موجب محاط بجو
أيوني سالب



أيون سالب محاط بجو
أيوني موجب

أي جو أيوني متكون وبذلك نجد أن سرعة الأيونات تنخفض.



جو أيوني غير متماثل
نتيجة لتطبيق الجهد الكهربائي

وهناك سبب آخر يؤدي إلى تناقص سرعة الأيونات كنتيجة لتكون الجو الأيوني وهو أن الجو الأيوني يكون أكبر حجماً من الأيون المنفرد مما يتسبب في زيادة قوى الاحتكاك بينه وبين الوسط الذي يتحرك فيه ، وهناك سبب ثالث وهو أنه نتيجة أن جزيئات الماء جزيئات قطبية فإن الجو الأيوني يحاول أن يأخذ معه أثناء حركته جزيئات من الماء تكون في حالة تجاذب الكتروستاتيكي مع الأيون ، أما السبب الثالث فهو أنه نتيجة لتجاذب جزيئات الماء بالقوة الالكتروستاتيكية فإن ذلك يعوق حركة جزيئاتها، أي يزيد من لزوجتها الموضوعية ويعوق أي حركة فيها.

ولقد صاغ كل من Debye, Huckel, Onsager العلاقة الرياضية التي

تربط بين التوصيل المكافئ والتركيز فكانت لها الصورة التالية :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82.4}{(DT)^{1/2} \eta} + \frac{8.2 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \cdot \Lambda_0 \right] \sqrt{C}$$

حيث :

C هي التركيز (جم مكافئ / لتر) .

Λ_0 التوصيل المكافئ عند تخفيف لا نهائي .

T هي درجة الحرارة المطلقة .

η هي اللزوجة .

D هو ثابت العزل الكهربى .

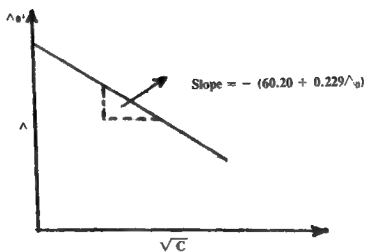
ويلاحظ أن ثابت العزل الكهربى موجود بالمقام ومعنى ذلك أنه كلما زادت قيمته كلما قل معدل التناقص في التوصيل المكافئ مع الزيادة في التركيز ، وهذا الاستنتاج النظري يتمشى إلى حد كبير والنتائج العملية ، ويلاحظ أنه يمكن وضع المعادلة السابقة على الصورة البسيطة التالية :

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B \Lambda_0) \sqrt{C}$$

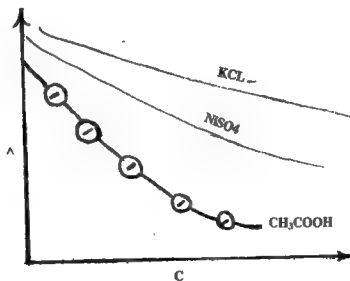
حيث :

A, B ثوابت تعتمد فقط على درجة الحرارة وذلك للمذيب الواحد وللماء عند ٢٥°م وجد أن A, B لها القيم (٢٠ و ٦٠ ، ٢٢٩ و ٠) على الترتيب وبذلك يمكن للمعادلة السابقة أن تتخذ الصورة التالية :

$$\Lambda = \Lambda_0 - (60.20 + 0.229 \times \Lambda_0) \sqrt{C}$$

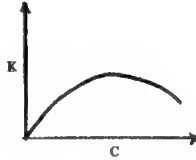


وهذا يعني أن العلاقة بين (\sqrt{C}) والتوصيل المكافئ (γ) هي علاقة خطية ، وأن ميل هذا الخط المستقيم الناشئ من توقيع (γ) مقابل (\sqrt{C}) هو $(60.20 + 0.229 \gamma_0)$ وفائدة العلاقة الأخيرة أنها تمكننا من الحصول على قيم أكثر دقة للتوصيل المكافئ عند تخفيف لا نهائي أكثر من القيم التي يمكن الحصول عليها من توقيع التوصيل المكافئ مقابل للتركيز . وذلك أنه لا يمكن في هذه الحالة الوصول إلى قيمة محدودة لـ (γ_0) عن طريق مد المنحنى إلى $(C = 0)$.



(أ) تأثير التركيز على التوصيل النوعي :

من تعريف المقاومة النوعية أثبتنا أنها توصيل كافة الأيونات الموجودة في حجم مقداره ستنيمتر مكعب واحد وعلى ذلك إذا زاد التركيز داخل هذا الحجم فمعنى ذلك أن عدد الأيونات الموجودة في هذا الحجم قد إزداد أيضاً ، ولما كان التوصيل يعتمد على عدد الأيونات فإننا نتوقع زيادة في التوصيل النوعي نتيجة لزيادة التركيز ولكن هذه الزيادة في التوصيل النوعي مع التركيز تصل إلى مدى معين ثم تأخذ بعد ذلك في التناقص كما هو مبين بالشكل التالي ويمكن تفسير هذا الانخفاض في التوصيل النوعي في التراكيز العالية كما يلي :



أولاً : حالة الالكتروليتات القوية :

في هذه الحالة ونتيجة لتزايد التركيز تتزاحم الأيونات بحيث تصبح المسافات البينية بينها أقل ما يمكن وبذلك تزداد قوى التجاذب الالكتروستاتيكية بين الأيونات المخالفة في الشحنة مما يسبب تناقص في سرعة هذه الأيونات ، ولما كان التوصيل النوعي يتوقف على سرعة الأيونات هذا بالإضافة إلى عددها (يلاحظ أنه في حالة الالكتروليتات القوية يكون عدد الأيونات ثابتاً ولا تأثير لزيادة التركيز على درجة التأين في هذه الحالة إذ أنه ثبت عملياً أن هذه الالكتروليتات تكون متأينة حتى وهي في حالة الصلابة)

لأنه كنتيجة لتناقص سرعة الأيونات في هذه الحالة مع زيادة التركيز يعزى التناقص في التوصيل النوعي .

ثانياً : حالة الالكتروليتات الضعيفة :

وفي هذه الحالة نجد أيضاً أن هناك تزايد في التوصيل النوعي مع زيادة التركيز وذلك في المراحل الأولى لزيادة التركيز ، ثم تأخذ بعد ذلك في التناقص كما هو مبين بالشكل أعلاه ويمكن تفسير زيادة التوصيل النوعي مع زيادة التركيز وذلك في المراحل الأولى كنتيجة لزيادة عدد الأيونات ، أما تناقص التوصيل النوعي مع زيادة التركيز ، وذلك في التراكيز العليا فسببه هو أنه كلما زاد التركيز قلت درجة التأين $(\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}})$ ، ومعنى ذلك أنه في التراكيز العليا يكون معدل التناقص في درجة التأين كبير بحيث يتسبب في تناقص عدد الأيونات ، هذا بالإضافة إلى أن سرعة الأيونات أيضاً سيتناقص نتيجة لتزاحم الحيز بالتراكيز المرتفعة من المذاب ، وعلى ذلك يوجد في هذه الحالة عاملان يؤثران على الزيادة والتناقص النوعي وهما :

(أ) عدد الأيونات .

(ب) سرع هذه الأيونات .

(ب) تأثير المذيب على الصفات الكهربائية لأي الكتروليت:

تنصرف بعض الالكتروليتات في وجود مذيبات معينة كالكتروليتات قوية . بينما تنصرف في مذيبات أخرى كالكتروليتات ضعيفة وسبب ذلك أن هناك مذيبات قطبية وأخرى غير قطبية ، كما أن هناك مذيبات ثابت العزل الكهربائي لها كبيراً The Dielectric Constant وهناك جزيئات ثابت العزل الكهربائي لها صغير .

تعريف (الجزيء القطبي) :

هو ذلك الجزيء الذي يتكون من ذرات مختلفة الميل تجاه الالكترونات .

ومثال ذلك : جزيء الماء فنجد أن جزيء الماء يتكون من ذرة من الأكسجين وذرتين من الهيدروجين ، إلا أن ذرة الأكسجين أكثر ميلاً للارتباط بالالكترونات عن ذرة الهيدروجين ، وعلى ذلك نجد أن الرابطة التساهمية التي تربط بين الأكسجين والهيدروجين والتي تتكون من الكترونين بالمشاركة (أي الكترون تقدمه ذرة الهيدروجين وآخر تقدمه ذرة الأكسجين، نجد أن هذين الالكترونين في مواقع أقرب للأكسجين منها إلى الهيدروجين.

ونتيجة لتراكم الالكترونات حول ذرة الأكسجين نجد أنه ينشأ هناك شحنة كهربية سالبة موضعية كما أنه نتيجة لابتعاد الالكترونات عن ذرات الهيدروجين فإنه يتولد هناك أيضاً شحنات كهربية موجبة بحيث يصبح على الجزيء مركزين أحدهما سالب الشحنة بالقرب من الأوكسجين ويسمى بالقطب السالب للجزيء ومركز موجب آخر بين ذرتي الهيدروجين يسمى بالقطب الموجب وعلى ذلك يكون بالجزيء قطبين أحدهما موجب والآخر سالب إلا أن هاتين الشحنتين ولو أنها مختلفتين في الإشارة إلا أنها متساويتين في المقدار ويسمى مثل هذا الجزيء بالجزيء القطبي وبالاختبارات بالأشعة السينية وجد أن الزاوية بين الرابطتين التساهميتين في جزيء الماء هي 105° .
وأن محور الجزء القطبي يتوسط هذه الزاوية .

تعريف ثابت العزل الكهربائي (D) :

وفقاً لقانون كولوم تتناسب قوة التجاذب بين أي شحنتين كهربيتين

مختلفتين في الإشارة على حاصل ضرب مقدار الشحنتين وعكسياً مع مربع المسافة بينهما .

أي أن :

$$F \propto \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

حيث :

F هي قوة التجاذب أو التنافر حسب أن كانت الشحنتان من نوع واحد أو من نوعين مختلفين .

Q_1, Q_2 هي مقدار الشحنتين الكهربيتين .

r هي المسافة بينهما .

ويمكن وضع هذه المعادلة بالصورة التالية :

$$F = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{D \cdot r^2}$$

ويسمى (D) بثابت العزل الكهربائي وهو يتوقف على نوع الوسط الفاصل بين الشحنتين الكهربيتين ويلاحظ أنه كلما زادت قيمة (D) كلما قل التجاذب بين الشحنتين الكهربيتين كما أنه كلما قلت قيمة (D) كلما زاد التجاذب بين الشحنتين الكهربيتين وتبعاً لذلك يستطيع المذيب أن يغير من الصفات الكهربائية للالكتروليت .

فإذا كان المذيب له ثابت عزل كهربائي مرتفع فإنه يزيد من درجة التأين للالكتروليت الضعيفة .

وذلك كنتيجة لأنه يقلل من قوى التجاذب بين الشحنتان الكهربائية : الموجودة على الأيونات ويقلل من تجمعها من جديد حتى لا تتحول إلى

جزئيات غير متأينة وبذلك تنصرف الالكترونات كالكتروليت يملك عدداً كبيراً من الأيونات «أي درجة تأينه مرتفعة».

بينما إذا كان المذيب له ثابت عزل كهربي منخفض فإن ذلك يؤدي إلى زيادة التجاذب بين الأيونات المختلفة في الشحنة ويسبب تجمعها من جديد على صورة جزئيات غير متأينة وبذلك يظهر الألكتروليت كالكتروليت ضعيف كما يمكن أن يكون لثابت العزل الكهربي تأثير على سرعة الأيونات هذا بالإضافة إلى تأثيره على عدد الأيونات كما أوضحنا وذلك كما يلي :-

في المحلول يوجد تجاذب بين الأيونات المختلفة في الشحنة وعند وضع قطبين كهريين في المحلول وتطبيق جهد كهربي عليها نجد أن الأيونات موجبة التكهرب تميل للحركة نحو القطب السالب بسرعة معينة وكذلك الأيونات سالبة التكهرب تميل للحركة نحو القطب الموجب بسرعة معينة وهذه السرعة تقل في المقدار إذا كان التجاذب بين هذه الأيونات كبير وبذلك إذا استخدمنا مذيب ثابت العزل الكهربي له مرتفع فإن هذا المذيب سوف يقلل التجاذب الكهربي بين الأيونات المختلفة في الشحنة مما يسبب تحررها من الجذب المتبادل وهذا يؤدي بدوره إلى زيادة السرعة التي تتحرك بها الأيونات نحو الأقطاب المختلفة وهذا بعكس الحالة التي يستخدم فيها مذيب ثابت العزل الكهربي له منخفض فإنه في هذه الحالة يكون التجاذب بين الأيونات أكبر ما يمكن وهذا يؤخر حركته نحو الأقطاب المختلفة أي يؤدي إلى تناقص سرعته ويتبع ذلك انخفاض في التوصيل الكهربي للأيونات.

قانون كوهال روس للتوصيل الأيوني المستقل :

Kohlraush's Law of Independant Migration:

عند التخفيف اللانهائي نجد أن الأيونات قد تحررت من التجاذب المتبادل بين بعضها البعض وكذلك لم يعد هناك أي فرصة لتكوين الجمر الأيوني

أو أزواج الأيونات أي أن الأيونات قد أصبحت في حالة مثالية للدراسة .
وإذا ما أخذ على سبيل المثال التوصيل المكافئ عند تخفيف لا نهائي
لكل من أيونات الصوديوم والبوتاسيوم لنفس الأيونات كما يلي :-

$$\begin{array}{ll} \text{KCl} & \lambda_0 = 130 \\ \text{NaCl} & \lambda_0 = \frac{108.9}{21.1} \end{array} \quad \begin{array}{ll} \text{KNO}_3 & \lambda_0 = 126.3 = 3.7 \\ \text{NaNO}_3 & \lambda_0 = \frac{105.2}{21.1} = 3.7 \end{array}$$

وبما تقدم نجد أن الفرق ثابت في التوصيل المكافئ للانتقال من
الصوديوم إلى البوتاسيوم لنفس الأيون وكذلك هناك فرق ثابت للانتقال من
أيون الكلوريد إلى أيون النترات لنفس الكاتيون. أيضاً يلاحظ أن أيون
البوتاسيوم أقدر على نقل التيار الكهربائي من أيون الصوديوم وكذلك فإننا
نجد أن أيون الكلوريد أقدر على نقل التيار الكهربائي من أيون النترات وهذا
ما دعا كوهال روش إلى الاستنتاج «أنه عند التخفيف اللانهائي يشترك كل
أيون من الأيونات بقدر محدد في التوصيل النهائي للالكتروليت».

هذا القدر يتوقف على الأيون نفسه ولا يتوقف على الأيون الآخر
المشارك معه في تكوين الالكتروليت .

وبالتالي فإن قيمة التوصيل المكافئ عند تخفيف اللانهائي يمكن كتابته
على أنه مجموع عاملين مستقلين أحدهما يعزي للكاتيونات والأخرى
للانيونات ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً بالمعادلة التالية :

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

حيث :

λ_0^+ هي التوصيل الأيوني عند التخفيف لا نهائي للكاتيونات .
 λ_0^- هي التوصيل الأيوني عند تخفيف لا نهائي للانيونات .

وبلاحظ أن التوصيل الأيوني للأيونات عند تخفيف اللانهايي هو كمية ثابتة للأيون المعين في المذيب المعين ولا تتغير إلا بتغير درجة الحرارة « وبلاحظ أن التوصيل الأيوني يزيد بارتفاع درجة الحرارة » .

السرعة المطلقة للأيونات أو انطلاقية الأيونات :

Absolute Ionic Velocities or Ionic Mobilities:

بما أن التوصيل المكافئ عند تخفيف لا نهائي يصل إلى قيمة نهائية محددة وهذا يعني أن كل الأيونات تشترك في نقل التيار الكهربائي .

وفي مرحلة التراكيز المنخفضة جداً نجد أن المحاليل المحتوية على الأوزان المكافئة من الأليكتروليات تحتوي على نفس العدد من الأيونات أو أن عدد الشحنات المحمولة بكل الأيونات تكون متساوية في كل حالة .

ومن المعروف أن مقدرة الكتروليت ماء على توصيل التيار الكهربائي تتوقف على حاصل ضرب عدد الأيونات \times عدد الشحنات التي يحملها الأيون « الشحنات الكلية » .

وبما أن الشحنات الكلية ثابتة للمحاليل التي تحوي الأوزان المكافئة عند التخفيف اللانهايي فإن اختلاف التوصيل المكافئ من حيث القيمة العددية بين الكتروليت والكتروليت آخر مرده إلى اختلاف سرعة الأيونات المكونة لكل من الأليكتروليتي .

وبلاحظ أن السرعة التي يمكن لجسيم مشحون أن يتحرك بها تتوقف على الجهد المطبق وتعرف انطلاقية الأيون U^0 بأنها سرعة هذا الأيون عندما يكون الانحدار في الجهد مساوياً لقولت واحد لكل سنتيمتر .

ولو فرضنا أن :

(U^0_+, U^0_-) هي السرعات الحقيقية للأيونات الموجبة والأيونات

السالبة عند تخفيف لانهائي وتحت انحدار في جهد مقداره الوحدة.

أي أن (U_+^0, U_-^0) هي في الحقيقة انطلاقة الأيونات وعليه فإن التوصيل الكهربائي المكافئ عند تخفيف لانهائي يتناسب مع مجموع هاتين الكميتين . أي أن :

$$\Lambda_0 \propto (U_+^0 + U_-^0)$$

$$\therefore \Lambda_0 = K (U_+^0 + U_-^0) = KU_+^0 + KU_-^0$$

حيث :-

K = هي ثابت التناسب الذي يجب أن يكون كمية ثابتة لكافة الألكتروليتات .

وبلاحظ أن التوصيل المكافئ كما هو موضح عالية :- عبارة عن مجموع التوصيل الأيوني للأيونات المكونة للألكتروليت .

وكما سبق من قانون كوهال روش تبين أن :

$$\Lambda_m = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

ومن هذه العلاقة والعلاقات السابقة يمكن استنتاج أن :

$$\lambda_+^0 = KU_+^0 , \lambda_-^0 = KU_-^0$$

وقد وجد بالتجربة أن الثابت K يساوي عددياً الفاراداي .

* النشاطية الأيونية : Ionic Activity

والآن يجب التمييز بين ما يسمى بالتركيز والنشاطية للمحاليل الألكتروليتية فبينما نجد الأولى تحدد عدد الجزيئات أو الأيونات الموجودة في المحلول فإن الأخيرة تحدد عدد الأيونات النشطة في العمليات الكهروكيميائية ، ويقصد بالنشطة في العمليات الكهروكيميائية هي تلك الأيونات المتحررة من نفوذ الجذب المتبادل ، وبعبارة أخرى بينما نجد أن

التركيز يأخذ في الاعتبار كافة الأيونات الموجودة بالمحلول بغض النظر عما إذا كانت نشطة أم غير نشطة في العملية الكهروكيميائية فإننا نجد أن النشاطية تأخذ في الاعتبار الأيونات النشطة فقط ويتبع ذلك أن هناك فرق بين النشاطية والتركيز وهذا الفرق يزداد في المقدار كلما كان الالكتروليت عديد التكافؤ عما إذا كان أحادي التكافؤ ، كما أن هذا الفرق يزداد كلما زاد التركيز الكلي لأنه في هذه الحالة تزداد فرص تكون الأجواء الأيونية كما يشتد أثر الجذب الالكتروستاتيكي المتبادل بين الأيونات. والآن إذا رمزنا للتركيز الكلي بالرمز (C) وللنشاطية بالرمز (a) فإننا يمكن كتابة العلاقة التالية :

$$a = fC$$

حيث (f) هو معامل النشاطية ، ويلاحظ أنه كلما قل التركيز كلما اضمحل تأثير الجذب المتبادل وبالتالي أصبحت غالبية الأيونات نشطة في العمليات الكهروكيميائية ويتبع ذلك أن تقرب قيمة النشاطية (a) من التركيز الكلي (C) ويلاحظ أيضاً أنه في هذه الحالة تقترب قيمة (f) من الواحد الصحيح وتصل إلى هذه القيمة عندما يقارب التركيز الكلي الصفر . ومن المفيد علمياً معرفة الطريقة التي يتغير بها معامل النشاطية مع التركيز حتى يمكن تلافي الأخطاء التي قد تنجم من استخدام التركيز الكلي محل النشاطية ، أو النشاطية محل التركيز الكلي . وعلى العموم فإن معامل النشاطية يقل مع زيادة التركيز إلى نهاية صغرى له ثم يأخذ بعد ذلك في الارتفاع غالباً إلى قيمة أعلى من الواحد الصحيح ويعزى الانخفاض الابتدائي في قيمة معامل النشاطية مع زيادة التركيز إلى زيادة تأثير الجذب المتبادل بين الأيونات مع زيادة التركيز في هذا المدى ، ومع مزيد من الزيادة في التركيز فإن ذلك يؤدي إلى تغير في قيمة ثابت العزل الكهربائي للوسط في الاتجاه الذي يتسبب في زيادة قيمة معامل النشاطية .

ولقد تمكن Debye- Huckel من الحصول على علاقة كمية تربط بين

معامل النشاطية والتركيز ، إلا أن هذه العلاقة لا تنطبق إلا على المحاليل المنخفضة التركيز وفي الحقيقة تعد معادلة ديبياي وهيكل بأنها معادلة محددة بالتركيز القريبة جداً من الصفر أي لا تتعدى ١, ٠ ع وتتخذ هذه العلاقة الصورة التالية :

$$\text{Log } f_i = -0.51 z + z - \sqrt{\mu}$$

حيث Z^+ , Z^- هي تكافؤات كل من الكاتيونات والأنيونات ، μ هي القوة الأيونية للمحلول وهي تساوي $\sum C_i Z_i^2$, $1/2$ ، حيث C_i هو التركيز الأيوني للأيون (i) . ويلاحظ أن المعامل الحسابي في المعادلة السابقة هو دالة في درجة الحرارة ، وثابت العزل الكهربائي للمذيب ويزداد بمقدار ٢, ٠ لكل درجة مئوية وللإلكتروليتات أحادي التكافؤ عند درجة ٢٥° م (مثل : NaCl , AgNO_3) فإن المعادلة أعلاه يمكن تبسيطها كما يلي :-

$$\text{Log } f_i = -0.51 \sqrt{C}$$

الباب الثاني

تعريف كهروكيميائية ذات أهمية لتفهم العمليات التآكلية

منشأ الجهد القطبي :

من المعروف أنه عند غمر ساق فلزية في محلول اليكتروليتي فإن هذه الساق الفلزية تكتسب جهداً كهرياً . فمن أين نشأ هذا الجهد الكهري؟ وللإجابة على هذا السؤال توجد هناك العديد من النظريات التي وضعت لتفسير منشأ هذا الجهد القطبي إلا أن أسهل هذه النظريات هي نظرية نرنست (Nernst) ويكفي هذا التفسير وفقاً وهذه النظرية لتقديم الأسس الكهروكيميائية للتعرف على ميكانيكية التآكل الكهروكيميائي .

وتتلخص هذه النظرية في أنه عند غمر الساق الفلزية في محلول اليكتروليتي نجد أن بعض ذرات الفلز المتواجدة على سطحه الموجود في حالة تلامس مع المحلول الاليكتروليتي تميل للذوبان في المحلول الاليكتروليتي . وهي بطبيعة الحال لا تستطيع الذوبان وهي على صورة ذرات فلزية متعادلة لذا فهي تتحول إلى أيونات موجبة التكهرب - تاركة اليكتروناتها ، والتي كانت تكتسب الذرة الفلزية حالة التعادل من وجهة النظر الكهربية - على سطح الفلز . ونتيجة لذلك ينشأ فرق في الجهد عبر السطح الفاصل بين الفلز والمحلول . ويمكن ارجاع ميل الذرات الفلزية للذوبان في المحلول الاليكتروليتي على

صورة أيونات إلى ارتفاع المحتوى الطاقى للذرة الفلزية على الأيون الفلزي وسميها للوصول إلى مرحلة الاستقرار أي المرحلة التي تملك فيها أدنى مستوى طاقي ممكن وفقاً للقانون الثاني للديناميكا الحرارية والذي يؤكد على أن كافة التغيرات التلقائية تسري في الاتجاه الذي يؤدي إلى تناقص المحتوى الطاقى للمجموعة التي تمر بهذا التغير . ويمكن تمثيل عملية ذوبان الذرات الفلزية عند السطح الفاصل بين الفلز والاليكترونيت بالمعادلة التالية :



حيث :

M = هي ذرة الفلز المتعادلة وقبل عملية الذوبان .

M^{+Z} = الأيون الفلزي بعد الذوبان يحمل عدد مقداره (z) من الشحنات الكهربائية الموجبة .

z = تكافؤ الفلز أو عدد الأليكترونات التي يجب أن تفقدها الذرة الفلزية المتعادلة كي تتحول إلى أيون موجب .

e = الأليكترون .

ونمثل المعادلة رقم (١) التفاعل الكهروكيميائي الحادث عند السطح الفاصل بين الفلز والاليكترونيت . اما الأيون الفلزي موجب التكهرب فإنه يتجه إلى المحلول الأليكتروليتي لأن الأخير له القدرة على مذاوبته وإذابته .

أما الأليكترونات فإنها تستبقى على الساق الفلزية لأنها لا تقدم مقاومة تذكر لحركتها مقارنة بالمحلول الاليكتروليتي . وكنتيجة لعملية الذوبان هذه نجد أن الفلز يكتسب شحنة كهربية سالبة تتجه لتراكم الأليكترونات عليه كما أن المحلول يكتسب شحنة كهربية موجبة نتيجة دخول أيونات الفلز الموجبة فيه . ومع مضي الوقت وزيادة عدد الذرات الذائبة من الفلز تزداد كثافة الشحنة الكهربية السالبة على الساق الفلزية كما تزداد الشحنة الكهربية الموجبة

الراحلة إلى المحلول ويزداد تبعاً لذلك فرق الجهد بين الساق الفلزية والمحلول الأليكتروليتي كما يزداد التجاذب الأليكتروستاتيكي بين الأيونات الفلزية موجبة التكهرب والسطح الفلزي سالب التكهرب لذا نجد أنها تتراكم عند السطح لتشكل طبقة من الأيونات الموجبة مقابلة للسطح الفلزي السالب . هذه الطبقة من الأيونات الموجبة تتنافر مع الأيونات الموجبة التي تتواجد أصلاً في المحلول الأليكتروليتي فتدفعها بعيداً ولكنها تتجاذب مع الأيونات السالبة الموجودة أصلاً في المحلول فتقربها منها لتكون مقابلاً لها طبقة من الأيونات السالبة . وبهذه الطريقة يحدث استكمال لما يسمى بالطبقتين الكهربيتين . ومع مزيد من اللوبان للذرات الفلزية يزداد التراكم للأيونات عند السطح الفاصل ويحدث انحدار في التركيز للأيونات بين السطح الفلزي وبين صلب المحلول الأليكتروليتي مما يحرك قوى الانتشار والتي يعوقها التجاذب الأليكتروستاتيكي والذي يجد من أثره تكون الطبقتين الكهربيتين كما هو مبين في شكل (١) إذ أن تكون طبقة من الأيونات السالبة خلف طبقة الأيونات الفلزية الموجبة يحررها جزئياً من الترابط الأليكتروستاتيكي مع السطح الفلزي وبالتالي يمكنها من الانتشار بعيداً عنه . وكلما انتشرت هذه الأيونات الموجبة بعيداً عن السطح الفاصل كلما تهيأت الفرصة لتأين مزيد من ذرات الفلز وزاد تراكم الشحنات الكهربائية السالبة عليه وزاد تبعاً لذلك فرق الجهد بين الساق الفلزية والمحلول الأليكتروليتي . ومن ثم يتضح أن مقدار الفرق في الجهد هذا سوف يتوقف على خواص المحلول وهذا ما سوف نتناوله

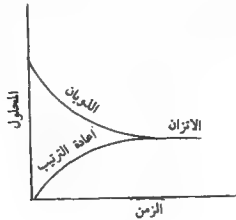


شكل (1-2)

بالفصل عن دراسة العوامل التي تؤثر في قيمة الجهد القطبي .

ويجب أن يكون مفهوماً أن عملية الذوبان والتأين هذه لن تستمر إلى ما لا نهاية لأن ذلك يعني أن الجهد لهذا القطب سوف يستمر أيضاً في التزايد إلى ما لا نهاية . ويمكن التحقق من ذلك على النحو التالي :

في بداية عملية التأين والذوبان تكون الشحنة المحصلة للساق الفلزية متعادلة من وجهة النظر الكهربائية ويكون استخلاص أيون موجب منها عملية سهلة إلى حد ما ولكن مع مضي الوقت وذوبان الذرات الفلزية فإن الساق الفلزية تكتسب شحنة كهربائية سالبة ويكون استخلاص أيون موجب منها عملية أكثر صعوبة الآن عن لحظة البداية . وما تقدم يتضح أن عملية التأين أو الذوبان وعلى الرغم من أنها عملية تلقائية إلا أنها تحدث بسرور متناقصة مع مضي الزمن . وسوف تستمر عملية التأين بسرور متدرجة التناقص مع تزايد كثافة الشحنة الكهربائية السالبة على الساق الفلزية حتى تأتي لحظة يصبح كثافة هذه الشحنة الكهربائية السالبة من الكبر بحيث يمكنها أن تجذب من جديد بعض أيونات الفلز المتراكمة بالقرب من السطح الفاصل وتعيد ترسيبها ويمكن تمثيل ذلك بالتفاعل الكهروكيميائي التالي :



شكل (2-2)

ومنذ هذه اللحظة تصبح العملية الكهروكيميائية الحادثة عند الساق الفلزية (القطب) اتجاهين .

الاتجاه رقم (1) والذي تمثله المعادلة رقم (1) وهو اتجاه الذوبان أو التآكل أو الأكسدة (التحرر من الاليكترونات هو عملية أكسدة) والاتجاه رقم (2) والذي تمثله المعادلة رقم (2) وهو اتجاه إعادة الترسيب أو الاختزال . ويجب أن يكون واضحاً أن سرعة التفاعل رقم (2) تساوي صفراً في لحظة الغمر للساق الفلزية في المحلول الاليكتروليتي ، لكن هذه السرعة تزداد تدريجياً مع الزمن نتيجة لزيادة كثافة الشحنات الكهربائية السالبة المتراكمة على الساق الفلزية . ويمكن تمثيل تغير معدل الذوبان الأكسدة ومعدل إعادة الترسيب الاختزال مع الزمن بالشكل رقم (2 - 2) ويتضح من الرسم أنه سوف تأتي لحظة يصبح فيها معدل الذوبان مساوياً تماماً لمعدل إعادة الترسيب ويقال في هذه الحالة أن القطب قد وصل إلى مرحلة الإتزان وعند مرحلة الإتزان هذه يحدث ما يلي :

- 1- يبقى مقدار الفرق في الجهد بين الساق الفلزية والمحلول الاليكتروليتي مقدراً ثابتاً ويسمى بجهد التوازن ويكون دالة في طبيعة الفلز ونوع الإليكتروليت المستخدم إضافة إلى تركيزه ودرجة حرارته .
- 2 - يكون عدد الأيونات الذائبة من الساق الفلزية مساوية تماماً لعدد الأيونات المعاد ترسيبها على الساق الفلزية وبحيث يبقى وزن الساق ثابتاً (أي لا يحدث له تآكل ولا زيادة في الوزن) ولا توجد هناك أي شحنة إضافية محصلة تسحب من القطب أو تضاف إليه وذلك على الرغم من تبادل الاتجاه في سريان الأيونات أي منه وإليه. ولما كانت الأيونات هي جسيمات مشحونة لذا فإن هذا التيار المتبادل من الأيونات يؤخذ على أنه سريان لتيار كهربائي متبادل ولذلك يشاع تسميته بالتيار المتبادل The Exchange Current أما كمية التيار المتبادل عبر وحدة المساحات من سطح القطب خلال وحدة الزمن فإنه يشار إليها بكثافة التيار المتبادل The Exchange Current

Density ويرمز له بالرمز (i_0) . وتتوقف قيمة الجهد القطب المتزن The Equilibrium Electrode Potential (e) على عدة عوامل منها ما يتعلق بالفلز ومنها ما يتعلق بالمحلول الأليكتروليتي:

(أ) العوامل التي تؤثر في قيمة الجهد القطبي وتتعلق بطبيعة الفلز :

١ - الحجم الذري : The Atomic Volum :

ويقصد بالحجم الذري سعة مدار التكافؤ ومن الملاحظ أنه كلما زاد قطر الذرة تناقص التجاذب بين النواة والإلكترونات التكافؤ مما يجعل الذرة الفلزية أكثر استعداداً للتأين عن طريق فقد هذه الأليكترونات .

٢ - التكافؤ Valancy :

يقصد بالتكافؤ في مجال الكيمياء الكهربية هو عدد الأليكترونات التي يتحتم على الذرة الفلزية أن تفقدها قبل أن تتحول إلى أيون ولما كان من المعروف أن عملية الفقد لهذه الأليكترونات للذرات ذات التكافؤات المرتفعة لا يتم على مرحلة واحدة ولكنه يحدث على مراحل فإن الذرات ذات التكافؤات الأدنى تكون أكثر ميلاً للتحويل إلى الصورة الأيونية من تلك الذرات التي تملك التكافؤات العليا .

٣ - التاريخ الميتالورجي السابق للفلز :

ويقصد بالتاريخ الميتالورجي السابق للفلز هو نوعية المعالجات الحرارية والميكانيكية التي قد يكون الفلز تعرض لها قبل استخدامه كقطب يراد قياس جهده . لأن هناك من هذه المعاملات ما يحرر التركيب البنائي والبللوري للفلز من المخزون من الإجهادات الميكانيكية كعمليات التخمير Annealing والتلطيف Tempering ، وهناك من هذه المعالجات ما يزيد المخزون من الإجهادات داخل التركيب البنائي الشبكي للفلز مثل عمليات التقسية Quenching . ويؤثر المحتوى من الإجهادات على المحتوى الطاقي داخل

التركيب البنائي للفلز وهذا بدوره يؤثر على ميل الفلز لعملية التآين . وعلى ضوء ما تقدم سوف نجد أن النماذج من الفولاذ مثلاً المقساة يكون لديها ميل أكبر للتآين عن تلك النماذج اللطيفة .

على أنه ودخل التركيب البنائي للنموذج الفلزي الواحد تتواجد تراكيب بنائية متميزة هي : الحبيبات Grains حيث تتراص فيها الذرات الفلزية وفقاً لترتيب بنائي محدد وتتوزع هذه الذرات داخل هذا البناء وفقاً لتناسق هندسي يتفق ونوع النظام البللوري لهذا الفلز وبحيث تكون الذرات داخل الحبيبات متخلدة لوضع التوازن والذي تملك أدنى مستوى طاقي ممكن ولذلك فهي تكون أكثر ثباتاً وأقل ميلاً للذوبان . ومن ناحية أخرى تتواجد حدود الحبيبات (Grain Boundries) وفي حدود الحبيبات هذه لا تتقيد الذرات بتحقيق تركيب بنائي معين لأن هذه الحدود تتواجد بصفة بينية بين الحبيبات ولذلك نجد أن ذراتها تتخذ مواضع وسيطة بين الحبيبات لكن هذه المواضع لا تحقق لها التوازن ولذلك فإن محتواها الطاقي يكون مرتفع ويكون استعدادها للتآين أكبر ، وتأسيساً على ما تقدم فإن التركيب البنائي الفلزي الذي يتميز بحبيبات صغيرة الحجم (وحدود حبيبات بالتالي كبيرة) يكون أكثر استعداداً للتآين .

٤ - درخة خشونة السطح Surface Roughness :

كلما زادت درجة خشونة السطح زاد عدم الانتظام عليه وتباعدت الفرصة لتكون التآين والبروزات والتشعبات والتفرعات والقمم والقيعان ومن المعروف أن الذرات الموجودة على القمم تكون غير متساوية التجاذب في كافة الاتجاهات وبالتالي فهي تكون غير متوازنة وتكون على استعداد أكبر للذوبان والتآين .

٢- (ب) العوامل التي تؤثر في قيمة الجهد القطبي وتعلق بالإلكتروليت :

١- تركيز الإلكتروليت : (بالنسبة لأيونات الفلز المتخذ كقطب :

كلما زاد تركيز الإليكتروليت بالنسبة لأيونات الفلز تناقصت فرصة انتشار الأيونات الناتجة من عملية الذوبان والتأين للقطب بعيداً عنه وعميات الفرصة بصفة أكثر لإعادة تجاذب وترسيب هذه الأيونات على سطح القطب مما ينقص من مقدار قيمة الجهد القطبي . وعلى النقيض من ذلك كلما تناقص التركيز في اتجاه انتقال الأيونات أو انتشارها فإن ذلك يهيء الفرصة لرحيل الأيونات النازلة من القطب إلى المحلول بعيداً عن سطح القطب نظراً لتواجد انحدار في التركيز في هذا الاتجاه بسبب العملية الكهروكيميائية الحادثة عند القطب وهذا الاتجاه يساعد على عملية التأين ويحد من فرصة إعادة الترسيب .

٢- لزوجة الوسط :

كلما زادت اللزوجة الخاصة بالوسط كلما زادت مقاومة الوسط لحركة الأيونات مما يعيق حركة الأيونات المتكونة من القطب بعيداً عنه وخصوصاً وأن اللزوجة الموضعية Local Viscosity داخل طبقة الانتشار Diffusion Layer (وهي الطبقة الساكنة نتيجة لخشونة السطح والمبللة له والمرتبطة به) تكون كبيرة وهذا يهيء الفرصة لإعادة التجاذب من جديد مع سطح الفلز وإعادة ترسيب هذه الأيونات مما يقلل من قيمة الجهد القطبي .

٣- ثابت العزل الكهربائي للمحلول الإلكتروليتي Dielectric Constant :

يمكن الوصول إلى تعريف محدد لثابت العزل الكهربائي ومعرفة دوره في تحديد قيمة الجهد القطبي باستخدام قانون كولوم والذي ينص على : أن قوة التجاذب بين أي شحنتين كهربيتين مختلفتين وقوة التنافر بين أي شحنتين كهربيتين من نوع واحد يتناسب تناسباً طردياً مع حاصل ضرب الشحنتين

وعكسياً مع مربع المسافة بينهما ويمكن التعبير عن هذا القانون رياضياً على النحو التالي :

$$F = \frac{q_1 q_2}{Dr^2} \dots\dots\dots (3)$$

حيث :

F = هي قيمة قوى التجاذب أو التنافر بين الشحنات الكهربية المختلفة أو المتماثلة .

q_1 = مقدار الشحنة الكهربية الأولى .

q_2 = مقدار الشحنة الكهربية الثانية .

r = المسافة بين مركزي الشحنتين .

D = ثابت العزل الكهربي .

ويتضح من المعادلة رقم (3) أنه كلما زادت قيمة ثابت العزل الكهربي كلما تناقصت قوى التجاذب المتبادل بين الشحنات المختلفة وسوف يكون مردود ذلك هو تعطيل عملية إعادة التجاذب والترسيب وزيادة قيمة الجهد القطبي .

٤ - درجة الحرارة :

تؤثر درجة الحرارة في عدة اتجاهات فزيادة درجة الحرارة يؤدي إلى تناقص في لزوجة الوسط وزيادة في الانتشارية وزيادة في طاقة حركة أو تذبذب الذرات داخل التركيب البنائي للفلز على أن النتيجة المحصلة للمقدار تأثير درجة الحرارة على قيمة الجهد القطبي يتوقف على أي العناصر السابقة هو العامل المسيطر .

ويمكن التعبير عن الجهد القطبي لأي فلز مغمور في اليكتروليت يحتوي على أحد أملاحه بمعادلة ترنست التالية :

$$e = e^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{M^{+2}}}{a_M} \dots\dots\dots (4)$$

حيث :

$e =$ هي الجهد القطبي عند الوصول إلى مرحلة التوازن للقطب .

$e^0 =$ هي الجهد القطبي القياسي للقطب أي عندما تكون نشاطية أيونات الفلز في المحلول الأليكتروليتي تساوي وحدة واحدة من وحدات النشاطية .

$R =$ الثابت العام للغازات .

$Z =$ تكافؤ الفلز أو عدد الأليكترونات التي تنتقل أثناء عملية التآين لكل ذرة من ذرات الفلز .

$F =$ الفارادي وهو كمية من الكهرباء تساوي 96500 كولوم .

$T =$ درجة الحرارة المطلقة .

$a_M^{+2} =$ نشاطية أيونات الفلز .

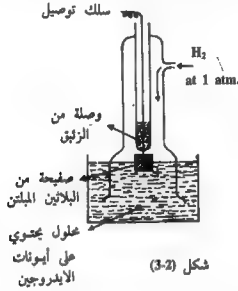
$a_M =$ نشاطية الفلز نفسه . وعندما يكون الفلز نقياً وصلباً فلقد اتفق على أن نشاطيته وهو على هذه الصورة تساوي الواحد الصحيح ، وعلى هذا الأساس يمكن كتابة معادلة نرنست السابق على النحو التالي :

$$e = e^0 - \frac{RT}{ZF} \ln a_M^{+Z} \dots\dots\dots (5)$$

ويوضح من المعادلة رقم (5) أن قيمة الجهد القطبي تزداد كلما تناقص تركيز أيونات الفلز في المحلول الأليكتروليتي المحيط بالقطب ويقل كلما زاد التركيز . ويجب أن يكون معلوماً أنه ليس من الممكن قياس الجهد القطبي لقطب وحيد بمفرده، وذلك لعدم وجود مستوى يتواجد عنده قيمة الجهد القطبي مساوية بالصفر، وبحيث يمكن اتخاذه كبداية لقياس الجهود القطبية . ولذلك تقاس الجهود القطبية بإسناد القطب المراد قياس جهده إلى قطب آخر مرجعي Reference Electrode ولقد اتفق على اتخاذ قطب الهيدروجين القياسي أساساً وبداية لقياس الجهود القطبية وكما سيلي توضيح ذلك فيما يلي :

قياس الجهد القطبي منسوباً إلى قطب الهيدروجين القياسي :
قطب الهيدروجين القياسي :

يتكون قطب الهيدروجين أساساً وكما هو مبين بالشكل رقم (2-3) ... من غلاف زجاجي يتواجد به شريحة من البلاتين المبلتن (أي المرسب عليه طبقة من البلاتين المجزءة تجزئاً دقيقاً) يدفع عليها تيار من غاز



شكل (2-3)

الهيدروجين النقي على صورة فقاعات داخل محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين ويراعى أن تغمر الشريحة البلاتينية بحيث تكون نصف مساحتها مغمورة في المحلول الأليكتروليتي بينما يكون النصف الآخر معرضاً لفعل الغاز . ولضمان تحقيق التوصيل الكهربى توصل شريحة البلاتين بسلك بلاتيني للتوصيل . ونتيجة لحدوث التوازن الكهروكيمياوي التالي :



يتولد جهد على هذا القطب ويتوقف قيمة هذا الجهد على وضع الإيزان للتفاعل الكهروكيمياوي الممثل بالمعادلة رقم (6). ويمكن تحديد قيمة الجهد المتولد على القطب من معادلة نرنست كما يلي:-

$$e = e^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

حيث : -

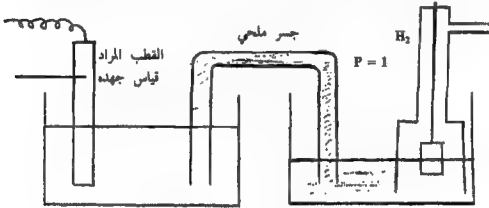
$e =$ الجهد القطبي لقطب الهيدروجين عند الوصول إلى مرحلة التوازن .

$e^0 =$ الجهد القطبي القياسي للهيدروجين . وهو جهد قطب الهيدروجين عندما يكون ضغط الغاز المدفوع إلى القطب يساوي واحد جو وعندما تكون نشاطية أيونات الهيدروجين في المحلول الأليكتروليتي تساوي الواحد الصحيح . ولقد اتفق على اتخاذ قيمة الجهد القطبي القياسي للهيدروجين مساوياً للصفر واعتباره بداية لقياس الجهود القطبية .

$a_{H^+} =$ نشاطية أيونات الهيدروجين في المحلول الأليكتروليتي .

$P_{H_2} =$ ضغط غاز الهيدروجين المدفع إلى القطب .

أما الخلية المستخدمة لقياس الجهد القطبي لأي قطب مسنداً إلى قطب الهيدروجين القياسي فإنها تتخذ الصورة الموضحة بالشكل رقم (4-2)



شكل رقم (4-2) قياس الجهد القطبي

ويلاحظ أن قطب الهيدروجين ليس قطباً سهل الاستعمال للأعمال اليومية المتكررة لأنه يكون عرضة للكسر (لأنه كلية من الزجاج) . إضافة إلى ذلك فإنه يحتاج تياراً من غاز الهيدروجين النقي . كذلك فإن شريحة البلاتين كثيراً ما يحدث لها عملية تسمم بواسطة آثار من الزرنيخ أو الزئبق مما

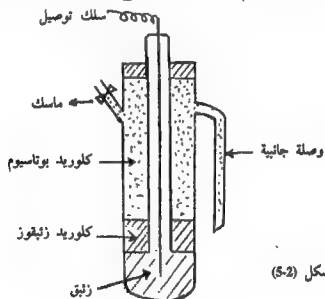
يقلل من نشاطيتها ولذلك نجد أنها تحتاج باستمرار إلى تغيير ، كذلك فإن غاز الهيدروجين غاز قابل للاشتعال . ولذلك قل استخدام قطب الهيدروجين الآن وتم الإستعاضة عنه بأقطاب مرجعية أخرى مثل قطب الكالوميل وهو أسهل منه من حيث التحضير والإستخدام ويستخدم الآن بكثرة بعد أن تم تحديد جهده مسنداً إلى قطب الهيدروجين.

مساوىء القطب الأيروجيني :

- 1 - صعب التجهيز ، إذ يحتاج إلى أيروجين نقي ١٠٠٪ وعند ضغط واحد جو تماماً .
- 2 - لا يمكن استخدامه في المحاليل المؤكسدة مثل البرمنجانات وأملاح الحديدك .
- 3 - الآثار البسيطة من الزئبق والكبريت والزرنيخ تسبب في تسمم القطب .

قطب الكالوميل : Calomel Electrode :

وهو يتكون من الزئبق في تلامس مع كلوريد الزئبقوز ويغشى بعد ذلك بمحلول كلوريد البوتاسيوم ويوجد ثلاثة أنواع من هذا القطب وكما هو مبين بالشكل :



شكل (S-2)

(أ) الكالوميل المشبع : Saturated Calomel Electrode :

وهو ذلك القطب الذي يكون فيه محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم على صورة محلول مشبع .

(ب) الكالوميل العياري : Normal Calomel Electrode :

وهو ذلك القطب الذي يكون تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم 1 عياري .

(ج) الكالوميل العشر عياري : Deci Normal Calomel Electrode :

ويكون تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم به 0.1 عياري .
ولقد تم قياس جهد الأكسدة لهذه الأقطاب الثلاثة بالنسبة للقطب الأيروجين وتم الحصول على النتائج التالية عند درجة 25° م .

1 - جهد الكالوميل العشر عياري مسنداً إلى قطب الهيدروجين القياسي = -0.334 فولت .

2 - جهد الكالوميل العياري مسنداً إلى قطب الهيدروجين القياسي = -0.28 فولت .

3 - جهد الكالوميل المشبع مسنداً إلى قطب الهيدروجين القياسي = -0.242 فولت .

السلسلة الكهروكيميائية The Electro- Chemical Series :

السلسلة الكهروكيميائية هي ترتيب تترتب فيه العناصر حسب الجهد القياسي للاختزال . فنجد أنه يترتب على قمته الليثيوم والبوتاسيوم بينما يتواجد عند نهايتها الفضة والذهب والسلسلة الكهروكيميائية موضحة بالجدول رقم (٢ - ١) .

جدول رقم (٢ - ١) جهود الأكسدة .. الاختزال

السلسلة الكهروكيميائية

التفاعل القطبي	الجهود القطبي بالفولت
$\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}$	- 3.025
$\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}$	- 2.925
$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$	- 2.714
$\text{Zn}^{++} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	- 0.763
$\text{Cr}^{+++} + 3e \rightarrow \text{Cr}$	- 0.744
$\text{Fe}^{++} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	- 0.44
$\text{Ni}^{++} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	- 0.25
$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	0.0
$\text{Cu}^{++} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+ 0.337
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$	+ 0.401
$\text{Fe}^{+++} + e \rightarrow \text{Fe}^{++}$	+ 0.771
$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	+ 0.799
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.228
$\text{Au}^{+++} + 3e \rightarrow \text{Au}$	+ 1.498

القوة الدافعة الكهربية

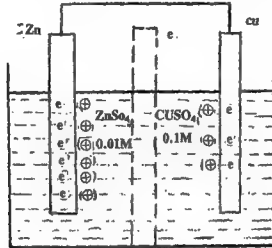
Electro- motive Force

الخلية الكهربية :

الخلية الكهربية أو الخلية الجلفانية Galvanic Cell هي ترتيب يتم فيه تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية . وهو عكس ما يحدث في خلايا التحليل الكهربي. وتتكون الخلية الكهربية في أبسط صورها من قطبين مختلفين من حيث النشاط الكهروكيميائي، أحدهما يعمل كأنود بينما يعمل الآخر ككاثود . ويكون الأنود أكثر نشاطاً من وجهة النظر الكهروكيميائية ومن ثم يكون أكثر ميلاً للتأين ويشري المحلول بعدد أكبر من الأيونات الموجبة التكهرب أكثر من تلك التي يقدمها الكاثود . كما تتراكم عليه كثافة اليكترونية عالية عن تلك المتراكمة على الكاثود ومن ثم يكون الفرق في الجهود

بين الأنود والمحلول الالكتروليتي أعلى من الفرق في الجهد بين الكاثود والمحلول الالكتروليتي فإذا ما وصل الأنود بالكاثود فإن هناك تياراً من الالكترونات يسري بين الأنود والكاثود وكما هو مبين بالشكل رقم (٢) -

(...6)



شكل رقم (6-2) خلية كهربية

وهو يمثل خلية دانيال الكهربية وهي تتكون من قطب من الخارصين مغمور في محلول كبريتات الخارصين وقطب من النحاس مغمور في محلول كبريتات النحاس ويفصل المحلولين عن بعضهما البعض حاجز مسامي . حيث يمثل قطب الخارصين الأنود ويزود الوسط بعدد أكبر من الأيونات ويتراكم عليه عدد أكبر من الالكترونات، وينشأ فرق في الجهد بينه وبين الالكتروليت أكبر من نظيرة في حالة النحاس وعند توصيل القطبين معاً فإنه ونتيجة لوجود اختلاف في الكثافة الالكترونية على كل من قطبي الخارصين والنحاس فإن تياراً من الالكترونات يسري من قطب الخارصين إلى قطب النحاس ونتيجة لذلك فإن كلا الاتزانين لكل من القطبين يختل ، فذلك الاتزان الذي كان متواجداً عند قطب الخارصين قبل توصيله بقطب النحاس قد اختل وذلك نتيجة انتقال الالكترونات منه، مما يؤدي إلى تناقص الكثافة الالكترونية عليه ويدفع مزيد من الفلز إلى التأين . ومن ناحية أخرى

فإن وصول الاليكترونات إلى قطب النحاس سوف يزيد من الكثافة الاليكترونية عليه مما يجعل من سرعة تفاعل الترسيب . وما تقدم يتضح أنه وكنتيجة للتوصيل الكهربائي بين الأنود والكاثود فإن الإتزان عند الأنود قد اتجه الآن ناحية الذوبان ، كما أن الإتزان عند الكاثود قد اتجه ناحية الترسيب . أو بمعنى آخر فإنه عند توصيل فلزين مختلفين من حيث النشاط الكهروكيميائي متواجدين في وسط اليكتروليتي مع بعضهما البعض فإن هناك تياراً من الاليكترونات يسري من الفلز الأكثر نشاطاً إلى الفلز الأقل نشاطاً كما أن الفلز الأكثر نشاطاً يتآكل ويدوب بينما يكون التفاعل المحصل عند الكاثود ترسيب أو اختزال ومن ثم تكون الاتصال بين الفلزات المختلفة في الأعمال الهندسية ذات خطر كبير لأن ذلك يتسبب في تكون خلية تآكل جلفانية تنتهي بتآكل الفلز الأكثر نشاطاً وعادة يشار إلى هذا النوع من الخلايا الكهربائية بالخلايا الجلفانية تكريماً للعلامة الايطالي ليوني جلفاني - مكتشف الكهرباء وذلك أثناء تشريحه لجسم ضفدعة باستخدام مشرطين من فلزين مختلفين إذ أنه لاحظ حدوث ارتعاش لساق الضفدعة نتيجة سريان تيار كهربائي في أعصاب الساق ناشئاً عن الخلية الكهربائية المتكونة من المشرطين المختلفين مع السائل المرطب لجسم الضفدعة والذي يحتوي على الاليكتروليرات .

ملاحظات عامة بخصوص الخلايا الجلفانية أو الخلايا الكهربائية :

- 1 - للتسهيل دائماً يرسم الأنود في الناحية اليسرى بينما يرسم الكاثود في الناحية اليمنى .
- 2 - يحدث عند الأنود عملية ذوبان - عملية أكسدة - أي تحرر من اليكترونات بينما يحدث عند الكاثود عملية ترسيب - عملية اختزال - أي اتحاد مع الاليكترونات .

3 - تكون الكثافة الاليكترونية على الأنود أعلى من الكثافة على الكاثود ويعني ذلك أن الشحنة المحصلة للأنود تكون أكثر سالبة وعلى الرغم من

ذلك يسمى بالأنود وذلك لأنه المصدر للأيونات موجبة التكهرب إلى المحلول الاليكتروليتي . بينما يسمى الكاثود بهذا الاسم وذلك على الرغم من أن الشحنة المحصلة له أكثر إيجابية لأنه يستهلك الأيونات موجبة التكهرب من المحلول .

4 - يسري تيار الاليكترونات من الأنود إلى الكاثود ويؤخذ اصطلاحاً أن التيار الكهربى الموجب يسري في الاتجاه المعاكس ، أي من الكاثود إلى الأنود

٥ - يمكن تمثيل الخلايا الكهربية رمزياً وذلك عن طريق كتابة الرمز $الالة$ على الفلز المتخذ كأنود ثم رسم خط أفقي يمثل السطح الفاصل بين الفلز والاليكتروليتي ثم كتابة رمز الاليكتروليتي المتواجد بجوار الأنود ويجواره تركيزه ثم رسم خطين رأسيين يمثلان السطحين الفاصلين للسطح المسامي ثم كتابة رمزي الاليكتروليتي المتواجد بجوار الكاثود ويجواره تركيز ثم رسم خط أفقي يمثل السطح الفاصل بين الاليكتروليتي والكاثود ثم كتابة رمز الكاثود . وبالنسبة لخلية دانيال التي سبق الإشارة إليها يمكن كتابتها رمزياً على النحو التالي :



6 - يكون التفاعل عند الأنود تفاعل أكسدة كما يلي :



7 - يكون التفاعل عند الكاثود تفاعل اختزال :



٨ - يكون التفاعل الكلي أو الإجمالي الحادث في الخلية وكنتيجة لمرور التيار الكهربى هو مجموع التفاعلين المذكورين بالمعادلتين رقم 7 ورقم 8 .



ويوضح التفاعل الأخير أن النتيجة المحصلة للتفاعل الحادث بالخلية هو ذوبان الزنك وترسب النحاس .

9 - يمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية السابقة باستخدام معادلة نرنست كما يلي :

$$E_{\text{cell}} = e_a + e_c \dots\dots\dots (10)$$

وتوضح المعادلة رقم (10) أن جهد الخلية (E_{cell}) يساوي حاصل جمع جهد الأنود (e_a) مضافاً إلى جهد الكاثود (e_c) وذلك على اعتبار أن جهد الأنود جهد أكسدة وأن جهد الكاثود جهد اختزال . وعلى ضوء ما تقدم يكون جهد الأنود عند 25°C .

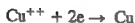


$$e_a = e_{\text{Zn}|\text{Zn}^{++}}^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Zn}}}$$

$$e_a = 0.763 - \frac{80314 \times (273 + 25)}{2 \times 96500} \ln 0.01$$

$$= 0.8314 \text{ Volts}$$

بينما يكون جهد الكاثود عند 25°C .



$$e_c = e_{\text{Cu}^{++}|\text{Cu}}^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{++}}}$$

$$= 0.337 - \frac{8.314}{2 \times 96500} \ln \frac{1}{0.1}$$

$$= 0.2074 \text{ Volts}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.8314 + 0.2074 = 1.0388 \text{ Volts.}$$

10 - ليس من الضروري أن تكون الأقطاب للخللايا من فلزات أو عناصر صلبة ، ولكنها أيضاً يمكن أن تكون من الغازات . ولكن إذا كان القطب غازياً فإنه لن يستطيع نقل وإمرار التيار الكهربائي ولذلك لا بد من

وجود موصل في هذه الحالة لنقل التيار والجهد المتولد ويستخدم لهذا الغرض البلاتين، وكما هو الحال في قطب الهيدروجين أو الكربون المسامي فهو أيضاً كذلك في البطاريات الجافة.

11 - يمكن لأي قطب أن يعمل كأنود أو كاثود وذلك حسب القطب المرافق له في بناء الخلية .

فإذا كان القطب المرافق له أقل ميلاً للتأين فإنه سوف يعمل كأنود وسوف يعمل الآخر ككاثود . والعكس صحيح .

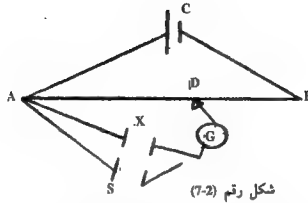
12 - لأي قطب يكون جهد الأكسدة - أي الجهد المتولد عليه عندما يعمل كأنود مساوياً تماماً لجهد الاختزال - أي أن الجهد المتولد عليه عندما يعمل ككاثود، مع اختلاف الإشارة.

قياس القوة الدافعة الكهربية :

الطريقة الشائعة الاستعمال لقياس القوة الدافعة الكهربية هي طريقة بوجندورف الخاصة بالتعادل أو التوازن، وأهم مميزات هذه الطريقة هي أن القوة الدافعة الكهربية تقاس في هذه الحالة، بين الدائرة مفتوحة ويستخدم لهذا الغرض مقياس الجهد الكهربي كجهاز لقياس القوة الدافعة الكهربية . وهو يتكون من خلية كهربية عاملة (C) وهي عبارة عن بطارية شحن عادية أهم ما فيها أنها تعطي تيار ثابت أي أن قوتها الدافعة الكهربية تكون ثابتة أثناء إجراء القياسات، ويجب أن تكون هذه القوة الدافعة الكهربية أكبر من القوة الدافعة الكهربية لأي خلية يراد قياسها.

توصل أقطاب هذه البطارية بنهايتي سلك طويل متماثل المقطع والمادة وليكن (AB) كما هو موضح بالرسم المين بالشكل رقم (2-7).

والخلية المجهولة (X) والمراد دراسة القوة الدافعة الكهربية لها توصل



بالنقطة (A) بحيث تكون الأقطاب في نفس الاتجاه مع البطارية (C) ثم توصل بعد ذلك عبر جلفانوميتر (G) إلى مسمار إنزلاق (D) الذي يمكن أن يتحرك على طول السلك (AB) ويضبط الموضع (D) حتى تتزن الدائرة أي لا يكون هناك أي دلالة على مرور التيار الكهربائي في الجلفانوميتر، وعلى ذلك يكون الانحدار في الجهد بين النقطة (A) والنقطة (D) الناشئ من البطارية الأساسية (C) قد تم معادلته بواسطة القوة الدافعة الكهربائية للخلية المجهولة (X) أي بواسطة (E_x) وباستخدام مفتاح خاص فإنه يمكن استبدال الخلية (X) بخلية قياسية Standard Cell أي خلية معلومة القوة الدافعة الكهربائية لها ولتكن (E_s) ثم يضبط مسمار الإنزلاق حتى نحصل على نقطة تعادل جديدة ولنفرض أنها كانت هذه المرة النقطة (D') وعلى ذلك فإن فرق الجهد بين النقطة (A) والنقطة (D') يتساوى مع القوة الدافعة الكهربائية للخلية القياسية أي مع (E_s) .

وبما أن السلك (AB) متماثل من حيث المقطع فإنه يمكن كتابة ما يلي :

$$\frac{E_x}{E_s} = \frac{AD}{AD'}$$

$$\therefore E_x = E_s \cdot \frac{AD}{AD'}$$

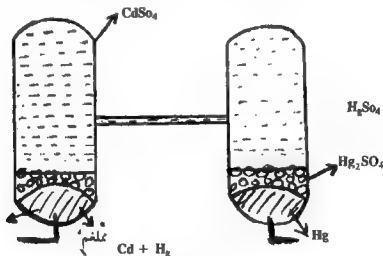
وحيث أن (E_v) ، (AD) ، (AD') كلها كميات معلومة ، إذا يمكن إيجاد القوة الدافعة الكهربية للخلية المجهولة .

الخلية القياسية : Standard Cell

وهي عبارة عن خلية كهربية ذات قوة دافعة كهربية ثابتة ومعلومة بدقة ، ومن أمثلة هذه الخلايا :

(أ) خلية وستون : Weston Cell

وهي خلية غاية في الدقة وتستطيع العمل لفترات طويلة ولها معامل حراري صغير (ويقصد بالمعامل الحراري معدل تغير القوة الدافعة الكهربية للخلية مع درجة الحرارة) ويتكون أحد أقطاب الخلية من مملغم للكاديوم في الزيتق قوته 12.5% ، وهو موضوع في محلول مشبع من كبريتات الكاديوم $(3CdSO_4 \cdot 8H_2O)$ ، بينما يتكون القطب الآخر من الزيتق النقي المنطى بكبريتات الزئبقوز (Hg_2SO_4) الصلبة وعلى ذلك يمكن تمثيل الخلية كما يلي :



شكل رقم (8-2) : خلية وستون

وتأخذ الخلية شكل الحرف (H) كما هو مبين بالشكل رقم (2-8). ومن الرسم يتبين أن الذراع الأيسر من الخلية يحتوي على ملمغم الكادميوم مع الزئبق، بينما يحتوي الذراع الأيمن على الزئبق النقي، وبينهما يغطي ملمغم الزئبق ببلورات من كبريتات الكادميوم يغطي الزئبق النقي في الذراع الأيمن ببلورات من كبريتات الزئبقوز الصلبة، ثم عملاً الخلية بعد ذلك ككل بمحلول مشبع من كبريتات الكادميوم. وفي هذه الخلية يكون الزئبق الكاثود، بينما يكون الملمغم الأنود وعندما تعطي الخلية تياراً كهربياً تحدث التغيرات التالية:

1 - يذوب الكادميوم من الملمغم وفقاً للمعادلة التالية :



2 - وفي نفس الوقت يترسب الزئبق على قطب الزئبق النقي وفقاً للمعادلة التالية :



وبالجمع يمكن كتابة التفاعل النهائي للخلية ككل كما يلي :



وبما أن المحلول مشبع بكل من كبريتات الزئبقوز وكبريتات الكادميوم فإن النتيجة النهائية للتحويلات السابقة هي إزالة لكمية من كبريتات الزئبقوز من المحلول ويتبع ذلك ذوبان مزيد من الصلب على أن يظل التركيز ثابتاً طالما أن درجة الحرارة ثابتة (لأن الذوبانية تعتمد على درجة الحرارة) وبالمثل عندما تتكون كبريتات الكادميوم وبما أن المحلول مشبع فإنه يتبع ذلك تبلور مزيد من بلورات كبريتات الكادميوم وترسيبها على البلورات الموجودة أصلاً وبالتالي يبقى المحلول ثابت التركيز بالنسبة لكل من كبريتات الكادميوم وكبريتات الزئبقوز وبالتالي تبقى جهود الأقطاب ثابتة وأيضاً القوة الدافعة الكهربائية للخلية .

(ب) خلية كلارك : Clark Cell

10% Zn. in Hg/ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sat. Sol.) Hg_2SO_4 / Hg

وهي تشبه الخلية السابقة إلا أننا نستخدم ملمغم الزنك بدلاً من ملمغم الكاديوم .

جهد الإذابة والترسيب :

إذا غمر فلز وليكن (M) في محلول يحتوي على أيوناته يتكون قطب قابل للإنعكاس يمكن تمثيله بالرمز (M/M^+) ، ولنفرض الآن أن جهد هذا القطب هو (e) ولنتصور أنه تم تطبيق جهد كهربي خارجي أي عن طريق ربطه بمصدر بطارية يعمل على سحب الإلكترونات وبذلك يتصرف هذا القطب بدوره كأنود في خلية تحليل كهربي وهذا التصرف يشجع تفاعل الذوبان نتيجة لتناقص الكثافة الإلكترونية على القطب، ويقلص تفاعل إعادة الترسيب ويعني ذلك أن التفاعل عند القطب في هذه الحالة سوف يكون تفاعل وحيد الاتجاه في اتجاه الذوبان فقط . ومما سبق يمكن استنتاج أنه إذا جعل قطب فلزي مصعداً في خلية تحليل كهربي فإن هذا القطب سوف يبدأ في الذوبان وذلك طالما أن الجهد المطبق يزيد عن جهد القطب القابل للإنعكاس بأي كمية ولو صغيرة صغراً لا نهائياً. وبعبارة أخرى فإن جهد الإذابة الكتروليتي لأي فلز عندما يجعل مصعداً يساوي جهده القابل للإنعكاس (جهد الأكسدة) في نفس الألكتروليت المأخوذ في الاعتبار.

ويجب أن يراعى أن القيمة الحقيقية للجهد تتوقف أيضاً على التركيز أو النشاطية في المحلول الذي يحتوي الأيونات والموجود به القطب الفلزي . ومن ناحية أخرى لو جعل نفس القطب السابق مهبطاً وذلك عن طريق ربطه بكاثود بطارية تدفع إليه بالإلكترونات فإن هذا بطبيعة الحال سوف يعوق تفاعل الذوبان ويشجع تفاعل الترسيب بحيث يكون التفاعل الحادث عند

القطب هذه المرة ذو إتجاه وحيد وهو اتجاه الترسيب لأيونات الفلز وذلك حسب المعادلة التالية :



ويلاحظ أن هذه المعادلة عكس تلك المعادلة التي تمثل التفاعل عند المصعد ، ولذلك يكون جهد الإذابة عكس الجهد الخاص بالترسيب ، وإذا كان الجهد الخاص بالمصعد هو (e) فإن الجهد الخاص بالمهبط يصبح (e -) .
ولتوضيح ذلك نأخذ المثال التالي :

احسب جهد الإذابة والترسيب للتفاعل الكهروكيميائي الممثل بالمعادلة التالية :



الحل :

عندما يتصرف القطب كأنود يحدث عنده تفاعل الأكسدة التالي :



ويكون جهد النوبان مساوياً :

$$E_{Zn|Zn^{++}} = E^{\circ}_{Zn|Zn^{++}} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{A_{Zn^{++}}}{A_{Zn}}$$

وعند ٢٥° م .

$$= 0.763 - \frac{8.314 \times (273 + 25)}{2 \times 96500} \ln 0.1$$

$$= 0.7334 \text{ Volts}$$

بينما يكون التفاعل على النحو التالي عندما يتصرف القطب ككاثود ويحدث عنده تفاعل اختزال وترسيب :



ويكون جهد الترسيب مساوياً :

$$E_{\text{Zn}}|\text{Zn}^{++} = E^{\circ}\text{Zn}^{++}|\text{Zn} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{A_{\text{Zn}}}{A_{\text{Zn}^{++}}}$$

وعند ٢٥° م :

$$= -0.763 - \frac{8.314 \times (273 + 25)}{2 \times 96500} \ln \frac{1}{0.1}$$

$$= -0.7334 \text{ Volts.}$$

ومن هذا المثال يتضح أن جهد الإذابة يساوي تماماً جهد الترسيب إلا أنه يخالفه في الإشارة .

وبذلك يمكن تعريف جهد الترسيب : بأنه ذلك الجهد الواجب تطبيقه على الكاثود الفلز حتى يبدأ الفلز في عملية الترسيب .

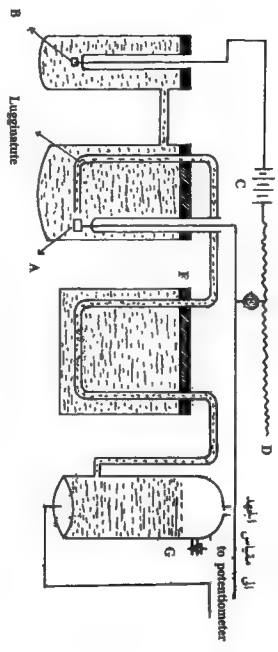
ويجب ملاحظة أن : جهد الإذابة وجهد الترسيب لهما قيمتان ثابتتان شريطة أن تحدث العملية لمدة بسيطة وأن تكون شدة التيار المستخدم منخفضة . أما إذا طال زمن مرور التيار فإن جهد المصعد يصبح له قيمة موجبة أعلى حتى يستمر الفلز في اللوبان وكذلك يجب أن يصبح جهد المهبط له قيمة سالبة أدنى ، وذلك بسبب الخطوة الوسيطة البطيئة وهي انتقال الأيونات مما يؤدي إلى استقطاب الأقطاب .

تعيين جهد المصعد أو المهبط

Determination Of Anode And Cathode Potential

يمكن قياس جهد الأقطاب (سواء أكان مصعداً أو مهبطاً) المشتركة في عمليات مختلفة وعند قيم مختلفة من شدة التيار باستخدام الجهاز المبين بالرسوم أعلاه .

تعیین سطح الکترولیت از الکترود
 Determination of anode and cathode potential



شکل رقم (9-2)

وفيه نرى أن القطب (A) وهو القطب المعني بالدراسة (القطب العامل) موضوع في المحلول المراد قياس الجهد به ومتحد مع قطب آخر (B) بحيث يكونان معاً خلية تحليل كهربي ، وعادة يتكوّن القطب الآخر (B) من مادة خاملة مثل البلاتين بحيث لا يذوب وبالتالي لا يحدث أي تداخل بين أيونات القطب والمحلول مما قد يؤدي إلى تغير صفات المحلول ثم يوصل كلا من القطب (A) والقطب (B) بمصدر القوة الدافعة الكهربية وليكن (C) ويفضل أن تكون بطارية ذات جهد عال ، ويتم التوصيل عبر مقاومة متغيرة (D) ، كما يراعى توصيل جلفانوميتر أو ميلي أميتر (E) في الدائرة لكي تحدد شدة التيار المارّ في الدائرة . وبهذه الطريقة يمكن تحديد جهد القطب الموضوع تحت الاختبار (A) وذلك عن طريق توصيله بطريقة مناسبة (أي عن طريق قنطرة ملحّية (F) إلى قطب قياسي (G) . ويراعى أنه يمكن قياس القوة الدافعة الكهربية للخلية الكهربية المكونة من (A) ، (G) باستخدام مقياس الجهد ، كما يراعى أن القطب القياسي يمكن أن يتكون من قضيب من الفلز المراد إذابته أو ترسيبه مغموراً في المحلول الموجود بخلية التحليل الكهربي ، وعلى ذلك يصبح الفرق بين جهدي القطبين (G,A) يمثل مباشرة مدى الإستقطاب الذي يحدث للأقطاب عند شدة التيار المطبقة .

ويمكن عن طريق ضبط المقاومة (D) أن نزيد من شدة التيار المارّ خلال المحلول كما يمكن قياس جهد القطب عند كل قيمة من قيم شدة التيار وذلك بعد السماح بوقت كاف عند كل قراءة حتى نصل إلى الحالة المستقرة وقد لوحظ أنه كلما زادت كثافة التيار فإن جهد القطب يحد أكثر عن جهده القابل للانعكاس ويسمى هذا الفرق بفرط الجهد Over Potential ويرمز له بالرمز (η) إيتا :

$$\eta = e_{\text{irr.}} - e_{\text{rev.}}$$

وفي هذه الحالة تكون القيمة المقاسة ممثلة للقوة الدافعة الكهربية المسببة بواسطة الاستقطاب :

$$\text{The Polarization} = e_{\text{Airr}} - e_{\text{Grev}}$$

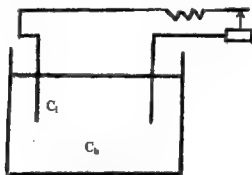
فرط جهد التركيز أو إستقطاب التركيز :

Concentration over Potential or Concentration - Polarization

كما سبق ووقفنا لمعادلة نرنست فإن الجهد اللازم لترسيب أو إذابة فلز معين من محلول يحتوي على أيوناته بتركيز معين يمكن التعبير عنه رياضياً كما يلي :

$$e = e^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln C$$

ولو اتخذنا حالة الخارصين كمثال للدراسة وكان المراد ترسيب الخارصين من محلول يحتوي على أيونات الخارصين بتركيز معين فإن التفاعل الحادث عند المهبط يمكن التعبير عنه كما يلي :



شكل (10-2)

ومن هذه المعادلة يتضح أنه عند المهبط تتعادل أيونات الخارصين وتتحول إلى ذرات متعادلة ويعني ذلك اختفاء هذه الأيونات من المحلول عند سطح الكاثود ، وهذا يؤدي إلى تناقص في تركيزها عند سطح الكاثود . ومن ثم غلو فرضنا التركيز الابتدائي لأيونات الخارصين في صلب المحلول هو (C_b)

وأن التركيز عند سطح الكاثود بعد مدة معينة من الترسيب قد تناقص إلى (C_i) ومن الواضح فإن (C_i) يجب أن تكون أقل من C_b وذلك إلا إذا كان معدل الانتشار لأيونات الزنك من صلب المحلول إلى سطح الكاثود يساوي تماماً معدل تعادل أيونات الخارصين عند الكاثود ، فإنه في هذه الحالة تصبح $C_b = C_i$. وهذا ما لا يحدث على الإطلاق . ويرجع السبب في ذلك أن عملية انتشار وهجرة الأيونات تكون باستمرار وفي غالبية العمليات الكهروكيميائية أبطأ بكثير من عملية تعادل هذه الأيونات . والآن يجب أن نلاحظ أن الجهد اللازم لترسيب الخارصين عند أول لحظة لمرور التيار الكهربائي وعندما كان التركيز بالقرب من سطح الكاثود هو C_b وحسب معادلة نرنست كما يلي :

$$e_1 = e^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln C_{Zn^{++}}$$

أما الجهد اللازم بعد مضي فترة من الزمن وتناقص التركيز عند سطح المهبط إلى القيمة C_i ويصبح الجهد اللازم للترسيب الآن :

$$e_2 = e^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln C_{Zn^{++}}$$

كما يصبح الفرق في الجهد الناشئ عن اختلاف التركيز لأيونات الزنك في داخل المحلول عن تركيزها بالقرب من المهبط كما يلي :

$$\eta_c = e_2 - e_1 = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_b}{C_i}$$

حيث :

e_1 = هي مقدار الجهد النظري الذي يبدأ عنده ترسيب الزنك .

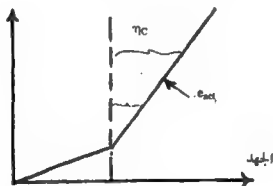
e_2 = هي مقدار الجهد الفعلي الذي يبدأ عنده ترسيب الزنك .

η_c = فرق الجهد الناشئ عن اختلاف التركيز وأحياناً يشار إليه بفرط جهد التركيز أو استقطاب التركيز .

$$\therefore e_{act} = e_{th} + \eta_c$$

تعريف فرق الجهد الناشئ عن اختلاف التركيز :

فرق الجهد الناشئ عن اختلاف التركيز يمثل مقدار الحيود عن الجهد النظري المحسوب بمعادلة نرنست وهو ذلك القدر من الجهد الواجب تطبيقه زيادة عن الجهد النظري حتى يبدأ الفلز في الترسيب ويلاحظ أن الجهد النظري للترسيب هو أقل جهد يجب تطبيقه حتى يترسب الزنك أو الفلز ويمكن حسابه وفقاً لمعادلة نرنست . ويمثل الشكل رقم (٢ - ...) العلاقة بين كثافة التيار (شدة التيار مقسومة على مساحة القطب) والجهد المطبق وواضح من هذا أنه كلما زادت كثافة التيار المارّ كلما زاد مقدار الحيود عن الجهد النظري المحسوب وفقاً لعلاقة نرنست أو بمعنى آخر أنه كلما زادت كثافة التيار المارّ كلما زادت قيمة الاستقطاب أو فرط الجهد ويرجع السبب في ذلك أنه كلما زادت كثافة التيار كلما زاد معدل الترسيب وفقاً لقوانين فاراداي وكلما تناقص التركيز بالقرب من سطح القطب .



شكل رقم (11-2)

العلاقة بين الاستقطاب الناشئ عن اختلاف التركيز وكثافة التيار

مما سبق تبين لنا أن الاستقطاب الناشئ عن اختلاف التركيز سببه الأساسي هو أن معدل انتقال الأيونات من داخل المحلول إلى السطح الفاصل للمهبط أقل بكثير من معدل تعادل الأيونات على سطح المهبط ونتيجة لذلك كان التركيز عند سطح المهبط C_i أقل بكثير من التركيز داخل المحلول C_b ويتبع ذلك ظهور استقطاب التركيز، ويجب أن يلاحظ أن أيونات الزنك يمكن لها أن تنتقل داخل المحلول بالطرق الثلاث التالية :

١ - الهجرة الأيونية (سحب أو جر الأيونات كنتيجة للتجاذب الالكتروستاتيكي بين الأيونات والأقطاب) .

٢ - الانتشار الطبيعي . Natural Diffusion

٣ - الحمل الطبيعي أو الموجة . Natural and Forced Convection

كما يراعي أنه فيما عدا اللحظات القليلة منذ بدء مرور التيار الكهربائي فإننا سرعان ما نصل إلى الحالة المستقرة (The Steady State) بمعنى أن كل أيونات الزنك التي تنتقل بكل الطرق المختلفة تتعادل عند المهبط وترسب . وعلى ذلك فلو فرضنا أن معدل انتقال المادة يرمز له بالرمز N فإن :

$$N = \frac{I}{ZF} = -D \frac{dC}{dX} + \frac{It_+}{ZF} \dots\dots\dots (1)$$

حيث : -

I = كثافة التيار المار عبر الخلية .

t_+ = رقم الانتقال للأيون الموجب والذي تجري له عملية الترسيب .

$$= \frac{I}{ZF} = \text{معدل تعادل الأيونات} .$$

$$= -D \frac{dC}{dX} = \text{معدل انتقال الأيونات بالإنتشار الطبيعي} .$$

$$= \frac{It_+}{ZF} = \text{معدل انتقال الأيونات بالهجرة الأيونية} .$$

حيث يلاحظ في المعادلة أعلاه أنه تم فرض أن الأيونات التي تنتقل بالحمل كميات محدودة يمكن إهمالها .

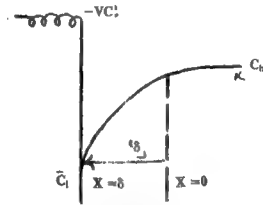
ومن المعادلة (١) يمكن كتابة ما يلي :

$$\frac{I}{ZF} - \frac{It_+}{ZF} = -D \frac{dC}{dX}$$

$$\frac{I}{ZF} (1 - t_+) = -D \frac{dC}{dX}$$

$$\because t_+ + t_- = 1$$

$$\frac{I}{ZF} t_- = -D \frac{dC}{dX}$$



شكل رقم (12-2)

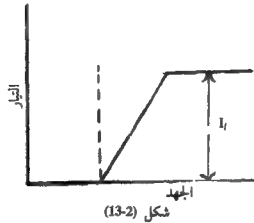
وإذا ما أجرينا التكامل من المسافة $X = \delta$ صفر إلى $X = \delta$. حيث δ هي سمك طبقة الإنتشار وحيث يتغير التركيز من C_b إلى C_1 فإن المعادلة تتخذ الصورة التالية :

$$\frac{It_-}{ZF} \int_0^\delta dX = -D \int_{C_b}^{C_1} dC$$

$$= D \int_{C_1}^{C_b} dC$$

$$\frac{I_i}{ZF} = D (C_b - C_i)$$

$$I = \frac{ZFD}{\delta t} (C_b - C_i) = K (C_b - C_i)$$



حيث :

C_b = التركيز في داخل المحلول .

C_i = التركيز عند سطح القطب .

Z = تكافؤ الأيون المرسب .

D = معامل الانتشار .

t - = رقم الانتقال للأيون السالب .

δ = سمك طبقة الانتشار .

K = معامل انتقال المادة .

$$\therefore I/K = C_b - C_i$$

$$C_i = C_b - I/K = \frac{C_b K - I}{K}$$

ويراعى أنه كلما زادت كثافة التيار كلما قل تدرجياً التركيز عند المهبط حتى يصل عند لحظة معينة إلى الصفر، وفي هذه الحالة يكون الانحدار في التركيز بين سطح المهبط وصلب المحلول أكبر ما يمكن ويتبع ذلك أن يكون معدل إنتقال الأيون أكبر ما يمكن وتثبت قيمة التيار المار خلال المحلول وتمثل هذه القيمة للتيار أعلى قيمة للتيار يمكن أن تمر أثناء عملية ترسيب الزنك ولذلك تسمى القيمة النهائية أو المحددة للتيار The Limiting Current ويرمز له بالرمز (I_l) وإذا ما وضعنا في المعادلة أعلاه $C_i = \text{صفر}$.

$$\therefore I_l = K (C_b - C_i) \quad \therefore I_l = K C_b$$

$$\therefore C_b = I_l / K \dots\dots\dots (2)$$

$$\therefore C_i = \frac{C_b K - I}{K} \dots\dots\dots (3)$$

وبالتعويض عن قيمة كل من C_i ، C_b في المعادلة التالية :

$$\eta_c = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_b}{C_i} \dots\dots\dots (4)$$

$$\eta_c = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{I_l / K}{\frac{I_l - I}{K}}$$

$$\therefore \eta_c = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{I_l}{I_l - I} \dots\dots\dots (5)$$

حيث :

I = هو كثافة التيار العامل Operating Current .

I_L = هو كثافة التيار المحدد أو أقصى تيار Limiting Current .

طرق تقليل استقطاب التركيز، أو طرق زيادة التيار المحدد:

يمكن التعرف على طرق تقليل استقطاب التركيز أو زيادة التيار المحدد إذا ما أمعنا النظر في العلاقة التالية :

$$I_L \propto \frac{D}{\delta} C_b$$

ومنها يتبين أنه يمكن زيادة التيار المحدد أو تقليل استقطاب التركيز بثلاثة طرق مختلفة، ويجب أن يكون مفهوماً أن ذلك من العمليات المهمة صناعياً حيث يؤدي ذلك إلى تقليل استهلاك الطاقة الكهربائية ، كما أن زيادة مقدار التيار المحدد يؤدي إلى زيادة معدل انتاج العملية على أن تناقص الاستقطاب من الظواهر الضارة من وجهة النظر التآكلية لأنها تؤدي إلى التعجيل بعملية الذوبان. ولذا فإنه من المرغوب فيه للحد من التآكل، زيادة قيمة الاستقطاب. إلا أنه في العمليات الكهروكيميائية الانتاجية، فإنه من المرغوب فيه تقليل الاستقطاب. ويمكن إجراء ذلك بأي من الطرق التالية :

١ - الطريقة الأولى :

وفيها يتم زيادة معدل انتقال المادة خلال المحلول وذلك عن طريق زيادة تركيز المحلول أي زيادة قيمة C_b ولكن تطبيق مثل هذه الطريقة محدود بمدى ذوبانية الأليكتروليت المستخدم.

٢ - الطريقة الثانية :

وفي هذه الطريقة يتم زيادة معامل الانتشار وذلك عن طريق التسخين وفقاً لمعادلة انشتين : $\frac{D\eta}{T} = \text{Constant}$. حيث D = معامل الانتشار ، η = هي اللزوجة ، T هي درجة الحرارة المطلقة .

وواضح من المعادلة أن رفع درجة الحرارة يؤدي إلى تناقص في لزوجة الوسط وزيادة قيمة معامل الانتشارية ويلاحظ أن هذه الطريقة ذات أثر محدود إذ أنها تتطلب صرف طاقة حرارية في عملية التسخين وذلك لخفض قيمة الاستهلاك في الطاقة الكهربائية نتيجة ظهور ظاهرة الاستقطاب .

الطريقة الثالثة :-

ويستخدم فيها التقليل ، وبهذه الطريقة يتم توجيه الأيونات بطريقة أو بأخرى إلى الأقطاب ولكن المهم أن يكون هذا التقليل بحيث يسعى إلى خفض فرط الجهد الخاص باختلاف التركيز كما أنه يجب أن يعمل على زيادة التيار المحدد، ويكون ذلك عن طريق خلق تيار حمل موجه توجه فيه الأيونات الموجودة في المحلول نحو الأقطاب. ولقد تم إجراء دراسة الحمل الموجهة Forced Convection بواسطة تحليل المقاييس Dimensional Analysis لإيجاد العلاقة بين درجة التقليل وبين التيار المحدد كما يلي:

$$K = f(l, \mu, P, V, D),$$

$$Nu = a.SC^b . Re^c \text{ where } a, b, c \text{ constant}$$

$$Nu = \frac{K l}{D}, Re = \frac{PVL}{\mu}, SC = \frac{\mu}{l D}$$

حيث :

$$l = \text{ارتفاع القطب .}$$

$$D = \text{الانتشارية (معامل الانتشار سم}^2 \text{/ ث) .}$$

$$V = \text{معدل مرور الليكتروليت .}$$

$$\mu = \text{اللزوجة ,}$$

$$P = \text{الكثافة .}$$

$K =$ معدل انتقال المادة .

والطريقة التي تستخدم عادة لحفض استقطاب التركيز وزيادة قيمة التيار المحدد هي دفع الاليكتروليت تجاه أقطاب ثابتة . والعلاقات المبينة أعلاه توضح العلاقة بين معامل انتقال المادة (K) والمتغيرات الأخرى المتحكممة .

ولقد وجد أن للسريان الرقائقي For Laminar Flow فإن العلاقة التي تشمل كافة المتغيرات السابقة تتخذ الشكل التالي :

$$Nu = 0.33, SC^{1/3} Re^{1/2}$$

بينما في حالة السريان الدوامي أو الأهوج Turbulant Flow .

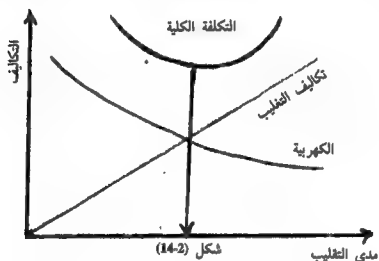
$$Nu = 0.143 SC^{1/3} Re^{3/5}$$

ويبدأ حل المشكلة في العادة بمعرفة عما إذا كان مرور السائل من النوع الرقائقي أو الدوامي وذلك بحساب رقم رينولد (Re) ، فإذا كان أقل من ٢٣٠٠ كان المرور من النوع المنتظم أو الرقائقي ، أما إذا كان أكبر من ذلك كان من النوع الدوامي ، ويتبع ذلك معرفة أي العلاقتين السابقتين سوف تستخدم ، وإذا ما تم معرفة أي العلاقتين السابقتين سوف تستخدم فإنه يجري التعويض فيها لمعرفة رقم نصلت (Nu) ومن الأخير يمكن حساب معامل انتقال المادة (K) وفقاً للعلاقة التالية :

$$Nu = \frac{Kl}{D}$$

وحالما يتم تعيين معامل انتقال المادة K فإنه يمكننا الآن معرفة قيمة التيار المحدد I_a ومنه يمكن حساب أقصى معدل لانتاج الوحدات الكهروكيمياوية . ويلاحظ أنه يمكن تغيير رقم رينولد بتغيير سرعة الاليكتروليت ويتبع ذلك تغير رقم نصلت (Nu) وكذلك معامل انتقال المادة

(K) ومن ثم التيار المحدد ويراعى أنه كلما زادت سرعة الالكتروليت أي كلما زاد التقليل وكلما زاد رقم نصلت زاد معامل انتقال المادة وكذلك التيار المحدد . ويتبع ذلك أن يظهر في الأفق الآن سؤال وهو : إلى أي مدى يجب أن يستمر التقليل ؟ وللإجابة على هذا السؤال يجب أن يراعى أنه كلما زاد التقليل زادت الطاقة المستهلكة في عملية التقليل ، ومن ناحية أخرى قلت الطاقة المستهلكة في الاستقطاب ولذلك ولمعرفة إلى أي مدى يجب عمل ميزان اقتصادي للعملية ككل كما هو مبين بالرسم شكل (2-14) واختيار أنسب الظروف .



استقطاب التنشيط أو الاستقطاب الكيماوي أو فرط جهد التنشيط :

Activation Polarization or Chemical Polarization or Activation Over Potential.

من المعلوم أن أي عملية كهروكيميائية تتطلب خطوتين أو تتم على مرحلتين :

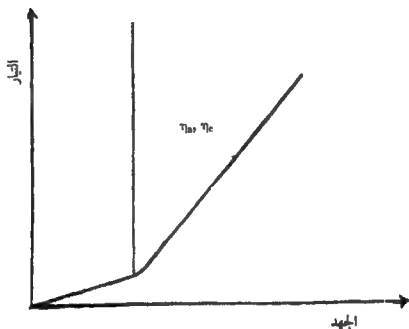
١ - انتقال مادي للأيونات النشطة كهروكيميائياً من صلب المحلول إلى السطح الفاصل عند القطب .

٢ - انتقال للشحنة من الأيونات النشطة كهروكيميائياً إلى القطب أو من القطب إلى الأيونات .

فإذا أخذنا التفاعل الكهروكيميائي التالي في الاعتبار :



فإنه يجب أن يكون مفهوماً أن أي تأخير أو تعويق لأي من هاتين الخطوتين يؤدي إلى حدوث استقطاب ، فإذا كان هذا التعويق أو التأخير في الخطوة الأولى لتسبب ذلك في استقطاب التركيز كما أوضحنا سلفاً ، أما إذا حدث تعويق أو تأخير للخطوة الثانية فإنه ينشأ نوع جديد من الاستقطاب يعرف باستقطاب التنشيط .



شكل (15-2)

وعلى ذلك يعرف استقطاب التنشيط أو فرط جهد التنشيط بأنه ذلك القدر من الجهد الزائد عن الجهد النظري والذي يجب تطبيقه على القطب

حتى تصبح العملية الكهروكيميائية (سواء إذا كانت إذابة أو ترسيب) ممكنة . ويجب أن يكون معلوماً أن فرط جهد التنشيط من الظواهر الضارة وذلك لأنه يؤدي إلى استهلاك مزيد من الطاقة الكهربائية دون طائل . وتتضح هذه الظاهرة في عمليات تعادل الغازات مثل الأكسجين والهيدروجين والكلور . ويلاحظ أن معظم الفلزات ترسب بفوق جهد تنشيط يمكن إهماله فيما عدا الحديد والنيكل والكوبالت .

فوق جهد الهيدروجين (فوق جهد الهيدروجين الخاص بالتنشيط) :

النظريات المفسرة لفوق جهد الهيدروجين :

نظرية بطء خطوة انتقال الشحنة



نظرية بطء خطوة الاتحاد



تتعادل أيونات الهيدروجين على خطوتين كما هو مبين أعلاه ، ويتبع ذلك وجود نظريتين لتفسير فوق جهد الهيدروجين ، الأولى تعزي ذلك الفرق في الجهد إلى بطء عملية تعادل الأيونات والثانية تعزي ذلك الفرق في الجهد إلى بطء اتحاد ذرات الهيدروجين لتكوين جزيئات الهيدروجين ثنائية الذرات .

العوامل المؤثرة على فوق جهد الهيدروجين :

١ - كثافة التيار :

يزداد فرط جهد الهيدروجين مع كثافة التيار ويرتبط بها وفقاً لمعادلة (Tafel Equation) والتي يمكن التعبير عنها كما يلي :

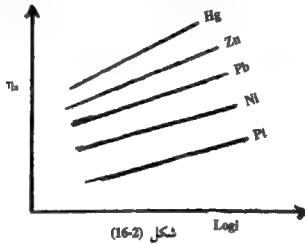
$$\eta_a = \pm B \log \frac{i}{i_0}$$

حيث η_a هي فرط جهد التنشيط .

(B) هو ثابت تافل ويتخذ القيمة الموجبة في حالة الأنود ويتخذ القيمة السالبة في حالة الكاثود، (i_0) هي قيمة كثافة التيار المتبادل .

٢- نوع مادة القطب :

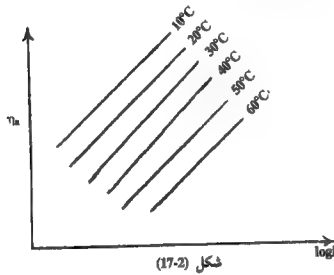
الشكل رقم (٢- 16) . يوضح أن فرط الجهد الخاص بالهيدروجين على فلز الزئبق يكون أكبر ما يمكن ويكون له قيمة أقل ما يمكن على البلاتين . وعلى ذلك إذا كان الهدف الأساسي هو إنتاج الهيدروجين فإن البلاتين يكون القطب الأمثل من ناحية التوفير في الطاقة الكهربائية أما إذا كان الهدف هو تعطيل إنتاج الهيدروجين لأسباب سوف نذكرها فيما بعد . فإن قطب الزئبق يكون هو القطب المناسب ويعزى انخفاض فوق جهد التنشيط للأيدروجين على البلاتين إلى فاعليته كعامل حفاز في عملية اتحاد ذرات الهيدروجين سوياً لتكوين جزيئات الأيدروجين ثنائية الذرات .



٣- درجة الحرارة :

من الرسم شكل (2- 17) يتبين أن فوق جهد التنشيط يقل بارتفاع

درجة الحرارة، ويعزي ذلك أن ارتفاع درجة الحرارة نفسه يلعب دوراً في تنشيط العملية الكهروكيميائية الحادثة عند الأقطاب ومن ثم يكون فرط الجهد الواجب تطبيقه لاجراء عملية التنشيط أقل .



٤ - طبيعة سطح القطب :

يقل فوق جهد التنشيط كلما زادت درجة خشونة السطح وسبب ذلك أنه كلما زادت درجة خشونة السطح إزدادت مساحته الفعلية ، ويتبع ذلك نقص في كثافة التيار المار عبر القطب ويتبع ذلك انخفاض في فوق جهد التنشيط وفقاً لمعادلة تافل .

وتترسب الفلزات دون فرط جهد تنشيط يذكر ولكن للغازات على الفلزات المختلفة فرط جهد يتوقف على الغاز والفلز . والجدول رقم (٢) - ٢ . ٢) يبين قيم فرط الجهد الخاص بالهيدروجين والاكسجين .

جدول رقم (٢ - ٢.٢)
قيم فرط الجهد
أولاً : فرط جهد الهيدروجين

الفلز	درجة الحرارة °C	N المحلول N	B ثابت تافل بالفولت	كثافة التيار المتبادل ٣-١٠ × ١٥ أمبير / سم ^٢	فرط الجهد ١ ملي أمبير / سم ^٢ فولت
البلاتين الناعم	٢٠	HCl ١	٠,٠٠٣	١	صفر
	٢٥	NaOH ٠,١	٠,١١	٠,٠٦٨	٠,١٣
	٢٠	HCl ٠,٦	٠,٠٣	٠,٠٢	٠,٠٢
البلاديوم	٢٠	HCl ٠,١	٠,٠٤	٣-١٠	٠,١٢
الموليبدنيوم	٢٠	HCl ٠,١	٠,٠٥	٣-١٠	٠,١٥
الذهب	٢٠	HCl ٠,١	٠,٠٨	٣-١٠	٠,١٦
التنتالم	٢٠	HCl ٥	١,١	٥-١٠	٠,٢٢
تنجستن	٢٠	HCl ٠,١	٠,٠٩	٤-١٠ × ٥	٠,٣٠
فضة	٢٠	HCl ٠,١	٠,١٠	٤-١٠ × ٨	٠,٣١
نيكل	٢٠	NaOH ٠,١٢	٠,١٠	٤-١٠ × ٤	٠,٣٤
نيكل	٢٠	HCl ١	٠,١	٤-١٠ ×	٠,٤٠
بزموت	١٦	HCl ١	٠,١٥	٣-١٠ ×	٠,٤٥
الحديد	٢٥	PH1-4 NaCl/٤	٠,١٠	٤-١٠ ×	٠,٤٠
نحاس	٢٠	HCl ٠,١	٠,١٢	٤-١٠ × ٢	٠,٤٤
	٢٠	NaOH ٠,١٥	٠,١٢	٣-١٠ × ١	٠,٣٦
أنتيمون	٢٠	H ₂ SO ₄ ٢	٠,١	٦-١٠ × ١	٠,٦٠
الوونيمون	٢٠	H ₂ SO ₄ ٢	٠,١	٧-١٠ × ١	٠,٧٠
بريليوم	٢٠	HCl ١	٠,١٢	٦-١٠	٠,٧٢
قصدير	٢٠	HCl ١	٠,١٥	٨-١٠	٠,٧٥
كاديوم	١٦	HCl ١	٠,٢٠	٧-١٠	٠,٨٠
خارصين	٢٠	H ₂ SO ₄ ١	٠,١٢	٨-١٠ × ١,٦	٠,٩٤
زئبق	٢٠	HCl ٠,١	٠,١٢	١١-١٠ × ٧	١,١٠
	٢٠	H ₂ SO ₄ ٠,١	٠,١٢	١١-١٠ × ٢	١,١٦
	٢٠	NaOH ٠,١	٠,١	١٢-١٠ × ٣	١,١٥
رصاص	٢٠	HCl ٨-٠,٠١	٠,١٢	١٣-١٠ × ٢	١,١٦

ثانياً : فرط جهد الأكسوجين

الفلز	درجة الحرارة ° م	تركيز المحلول N	B ثابت ناقل بالفولت	كثافة التيار التبادل أمبير/سم ^٢	فرط الجهد η
البلاتين الناعم	٢٠	H ₂ SO ₄ ٠,١	٠,١	٩ × ١٠ ^{-٣}	٠,٨١
	٢٠	NaOH ٠,١	٠,٠٥	٤ × ١٠ ^{-١٠}	٠,٤٧
الذهب	٢٠	NaOH ٠,١	٠,٠٥	٥ × ١٠ ^{-١١}	٠,٤٧

ثالثاً : فرط جهد ترسيب الفلزات

الفلز	درجة الحرارة ° م	تركيز المحلول N	B ثابت ناقل بالفولت	كثافة التيار التبادل أمبير / سم ^٢	فرط الجهد ١ ملي أمبير / سم ^٢ فولت
الحارصين	٢٥	أمول كبريتات زنك	٠,١٢	٢ × ١٠ ^{-٢}	٠,٢٠
النحاس	٢٥	أمول كبريتات نحاس	٠,١٢	٢ × ١٠ ^{-٢}	٠,٢٠
الحديد	٢٥	أمول كبريتات حديد	٠,١٢	١ × ١٠ ^{-٥}	٠,٦٠
النيكل	٢٥	أمول كبريتات نيكل	٠,١٢	٢ × ١٠ ^{-٦}	٠,٦٨

الباب الثالث

أولاً : الأساسيات العملية للتآكل

التآكل هو انهيار المنشآت الفلزية كنتيجة لتفاعلها مع الجو المحيط .
وتستخدم الفلزات في الحضارة الحديثة لتصنيع العديد من الأشياء التي تتباين
تبايناً شديداً من حيث أحجامها ، فقد تكون صغيرة للغاية ، مثل ، شفرة
الحلاقة ، وقد تبلغ من حيث الكبر مبلغ الهياكل والمنسومات المفصلية . وفي
جميع الحالات فإن الخواص التآكلية للفلزات لها أهمية قصوى جنباً إلى جنب
مع صفاتها الميكانيكية ، كالصلابة والصلادة في تحديد مجال استخداماتها
الهندسية . وأياً كان مجال خدمة المنشأ الفلزي سواء في الجو أو في باطن
الأرض أو حتى تحت مياه البحار فإن هذا المنشأ يستطيع القيام بعمله بأمان
طالما أن عملية إنهاره كنتيجة لتفاعله مع الجو المحيط لم تسر إلى حد بعيد .
والتآكل من العوامل بالغة الأهمية في الصناعات الكيماوية ، فهو عادة
السبب الرئيسي للكثير من المتاعب التي تواجه عمليات التشغيل في خطوط
الانتاج لتلك الصناعات . وهو غالباً المسؤول عن الأعطال وتوقف الانتاج
ولكن التآكل ليس لغزاً غير مفهوم ولا معروف من حيث الكم أو النوع إلا
لهؤلاء الذين لا يحاولون تفهمه والتعرف على العوامل المؤثرة فيه وفقاً للأسس
العملية . فللتآكل شواهد لا تغيب عن بصر أحد فلا يطالعا يوم دون أن تراه
يستشري في المنشآت الفلزية بجد ونشاط ويجب أن يكون معلوماً أن عملية

التآكل هي عملية تلقائية طبيعية يتم فيها إعادة الفلزات من صورتها الانتقالية الحرة إلى صورتها الثابتة (الاتحادية) ، والتي كانت متواجدة عليها أصلاً في الطبيعة قبل استخلاصها) ، ذلك أن معظم الفلزات تستخلص من خاماتها عن طريق إمدادها بمقدار معين من الطاقة ويتبع ذلك أنها تكون وهي في الحالة المنفردة في مستوى طاقي أعلى مما تكون فيه وهي في صورتها الاتحادية ووفقاً للقانون الثاني للديناميكا الحرارية فإن المآل الأخير هو العودة للفلز المستخلص إلى الصورة التي تملك أدنى مستوى طاقي يمكن أي العودة من جديد إلى الصورة الاتحادية وهذه العملية هي ما يسمى بالتآكل . وما تقدم يتضح أن التآكل هو الطريق الذي تستعيد به الطبيعة ما اغتصبه منها الإنسان من فلزات كذلك يكون من الواضح أنه ليس من العملي محاولة إيقاف التآكل بصفة نهائية ، وأن دور كل متصد لعملية التآكل يتلخص في محاولة الحد من معدل وقوعه . وعادة يفضل دراسة هذه الإجراءات وتلك السبل في مرحلة التصميم وقبل بداية مرحلة التشييد وعلى الرغم من ذلك فإن مشكلة التآكل سوف تظهر من جديد عندما يبدأ خط الإنتاج في مرحلة التشغيل وعلى ذلك فإن كل مهتم بالتآكل ، لا بد أن تكون لديه من المعلومات الأساسية ما يمكنه من ملاحظة كيفية حدوثه وكيف يمكن قياس معدل وقوعه والأجهزة اللازمة لذلك وطرق فحص العينات والنماذج وكيف تؤثر متغيرات التصميم في عملية التآكل وكيفية إختبار مواد الانشاء والتشييد المناسبة والأسلوب العلمي لتحليل المعلومات المتوفرة عن عملية التآكل حتى يمكن له تقديم المساعدة المناسبة .

ولعل من الواجب الآن إعادة التأكيد مرة أخرى على أن كافة الفلزات والسياتك معرضة لعملية التآكل ولا توجد مادة بعينها تكون مناسبة لكافة التطبيقات والاستخدامات وفي منأى عن عملية التآكل ، فعلى سبيل المثال فلز الذهب والمعروف بمقاومته المتميزة للتآكل الجوي نجد أنه سريع التآكل والذوبان إذا ما تلامس مع الزئبق عند درجات الحرارة الاعتيادية . وعلى

النفيس من ذلك نجد أن فلز الحديد لا يتأثر بفعل الزئبق. ولكنه سرعان ما يصدأ في الهواء الجوي ولكن ولحسن الحظ يوجد عادة العديد من الفلزات والسبائك الفلزية التي تستطيع أن تؤدي عملها بنجاح في أوساط محددة .

أيضاً فإن هناك العديد من السبل المتوفرة والمعروفة الآن والتي يمكن بها السيطرة على التآكل وتقليص حجم المشكلة وسوف نتابع فيما يلي دراسة سبباته وسبل وطرق الحد وتقليص معدل حدوثه وكذلك كيفية اختبار مواد الإنشاء والتشييد المناسبة للأوساط المختلفة.

ما هو التآكل :

حسب التعريف يعرف التآكل بأنه إنبهار المنشآت الفلزية بفعل تفاعلها مع الجو المحيط ويتخذ التآكل عدة صور وهو كثيراً ما يؤدي إلى توقف خطوط الانتاج في العمليات الصناعية، ويعتبر هذا أحد مساوئ التآكل مباشرة والغير مباشرة العديدة. وهناك العديد من المساوئ الاقتصادية لعملية التآكل والتي يمكن إيجازها فيما يلي :-

1 - ضرورة استبدال الوحدات والمعدات المتآكلة بأخرى سليمة، وما يصاحب ذلك من فقد العديد من ساعات الانتاج، إضافة إلى تكاليف الإحلال والإستبدال.

2 - فرط التصميم ويقصد بفرط التصميم إستخدام مزيد من مواد الإنشاء والتشييد عما هو مطلوب لتحمل الإجهادات الميكانيكية ، تحسباً من عملية التآكل وما يتبع ذلك من زيادة في كمية مواد الإنشاء والتشييد مما يؤدي إلى ارتفاع تكاليف الأجهزة والوحدات كما يتطلب ذلك إقامة أساسات خاصة كي تتحمل هذه الوحدات الثقيلة وهذه بدورها تكون عالية التكاليف .

3 - ضرورة تطبيق الصيانات الدورية الضرورية ، كالطلاع بالبويات وهذا يتطلب تكاليف مستمرة.

- 4 - إيقاف الوحدات الصناعية بصفة دورية لاجراء الصيانات عليها
 - 5 - تداخل نواتج عملية التآكل مع المنتج الرئيسي مما يؤدي إلى نقص في قيمة المنتج النهائي .
 - 6 - النقص في الكفاءة فمثلاً يؤدي فرط التصميم وتراكم نواتج عملية التآكل على السطوح المخصصة لانتقال الحرارة إلى تناقص في معدل التبادل الحراري في المبادلات الحرارية .
 - 7 - فقد المنتجات القيمة من خزاناتها نتيجة لتسربها خلال ثقبوب الخزانات المتآكلة .
 - 8 - تعرض الوحدات المجاورة للدمار نتيجة إنبهار الوحدات المتآكلة .
 - 9 - الاحتياج إلى مزيد من الطاقة لضخ الموائع داخل الأنابيب نتيجة زيادة مقاومة الاحتكاك بفعل الزيادة في درجة خشونة سطح الأنابيب الداخلي بفعل التآكل .
- وهناك بعض المساويء الاجتماعية والتي قد تسببها عملية التآكل وأهمها :

- 1 - ما يتعلق بالأمان والسلامة : فإن الإنهيار المفاجيء للوحدات الصناعية والمنشآت بفعل التآكل قد يتسبب في إشتعال النيران وحدوث الحرائق ووقوع الانفجارات وإطلاق الأبخرة والمواد السامة مما قد يؤدي إلى وقوع العُدِيد من الإصابات والوفيات .
- 2 - ما يتعلق بالصحة : فإن تسرب المنتجات من الوحدات المتآكلة يؤدي إلى تلوث البيئة وتعرض الصحة العامة للخطر .
- 3 - ما يتعلق بافتقار المصادر الطبيعية للمواد الخام والفلزات : فإعادة بناء وتشبيد وحدات جديدة بدلاً من المتآكلة يستوجب إستنفاد المصادر الطبيعية لهذه الفلزات كما يتطلب إستهلاك كميات كبيرة من الوقود لتصنيع

هذه الوحدات . وأخيراً فإن مظهر الوحدات المتآكلة لا يسر العين وبطبيعة الحال فإن كلا من المساوئ الاجتماعية السابقة لها انعكاسات اقتصادية . ولعله من الواضح الآن أن هناك العديد من الأسباب التي تستوجب التصدي لعملية التآكل .

صور التآكل :

يحدث التآكل في صور عديدة ومختلفة وتقسم هذه الصور كما يلي :

1 - حسب طبيعة الوسط الأكل : وعلى هذا الأساس يمكن تقسيم التآكل إلى مبتل وجاف . وحسب التسمية فإنه يكون من الضروري تاجد سوائل أو رطوبة لكي يحدث التآكل من النوع الرطب بينما لا يستوجب الجفاف ذلك وعادة يحدث التآكل الجاف عند درجات الحرارة المرتفعة أي بين الفلزات والغازات كما يحدث في بعض المداخل :

2 - حسب ميكانيكية عملية التآكل : أي حسب المسلك الذي تسلكه عملية التآكل وبهذا الخصوص ينقسم إلى تآكل كيميائي ، وآخر كهروكيميائي .

3 - حسب المظهر للفلز المتآكل : وفي هذه الحالة يتم تقسيم التآكل إلى تآكل متجانس يحدث عند السطح المتآكل كله ، أي أن معدل التآكل يكون متساوياً عبر السطح الفلزي ككل ، وتآكل موضعي "أو مركّز" وفي هذه الحالة يتركز في مساحات محددة .

والتقسيم حسب المظهر أي تآكل متجانس أو موضعي سوف يكون أكثر فائدة في تعرفنا على أساسيات التآكل ولذلك سوف نستخدم هذا التصنيف خلال هذه الدراسة .

ولإتمام التصنيف على هذا النمط فإنه يتحتم علينا التمييز بين نوعين

من التآكل الموضوعي أحدهما يشار إليه بالتآكل الماكروسكوبي والآخر بالتآكل الميكروسكوبي . وفي النوع الأول يمكن رؤية أثر التآكل الموضوعي بالعين المجردة أي أن آثاره تكون من الكبر بحيث يمكن إدراكها بالعين المجردة بينما آثار النوع الثاني من التآكل تكون من الصغر بحيث لا يمكن إدراكها إلا باستخدام المجهر . وفي الجدول رقم (1) تم حصر الأنواع المختلفة من التآكل الموضوعي كما أنه في الأشكال من 1 إلى 12 توجد رسومات توضيحية لعدة عينات تمثل الصور المختلفة من التآكل .

ما هي الصور المختلفة للتآكل ؟ وكيف يمكن التصدي لها ؟

هناك صور عديدة للتآكل يمكن إبراز أهمها فيما يلي :

التآكل المتجانس والتآكل الجلفاني Galvanic Corrosion :

التآكل المتجانس بمعدل متقارب عبر مساحات عريضة من السطح الفلزي وكما هو مبين بالشكل رقم (2) يعد من الصور الأكثر شيوعاً لعملية التآكل ويمكن أن يحدث هذا التآكل المتجانس في الظروف الرطبة أو الظروف الجافة كما أنه يمكن أن يحدث بميكانيكية كيميائية أو كهروكيميائية وعادة يكون الاختيار الجيد لمواد الإنشاء والتشييد والوقاية بالتغطية من أهم الوسائل التي تطبق للسيطرة على هذا النوع من التآكل .

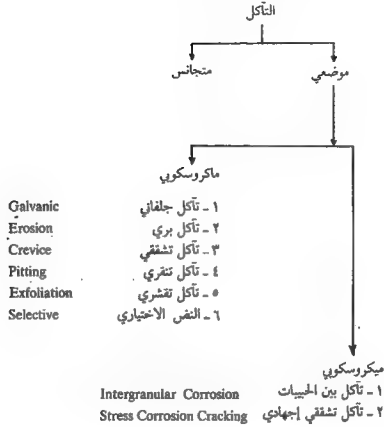
ويعد التآكل المتجانس من أبسط صور التآكل من حيث إمكانية تحديد مقداره ومعدل حدوثه . وبناء على ذلك فإن الانبعاثات غير المتوقعة بسبب التآكل يمكن تلفيها بالفحص الدوري المنتظم للمنشآت الفلزية .

أما التآكل الجلفاني فإنه يحدث عندما يتواجد فلزان مختلفان من حيث النشاط الكهروكيميائي في حالة تلامس مع بعضهما البعض أو تم توصيلها

بموصل كهربى . وتم لها التعرض لفعل الكتروليت ما ، فإنه ونتيجة لذلك سوف تكتسب كل قطعة فلزية من هاتين القطعتين جهداً كهربياً خاصاً بها يتوقف من حيث المقدار على نوع هذه القطعة الفلزية وموقعها في الترتيب الذي يشار إليه بالسلسلة الكهروكيميائية ، إضافة إلى كل من تركيز المحلول الالكتروليتي ودرجة الحرارة وتأسيساً على ما تقدم سوف ينشأ فرق في الجهد بين القطعتين الفلزيتين المختلفتين وسوف يعمل هذا الفرق في الجهد كقوة دافعة لمرور التيار الكهربى خلال الوسط الالكتروليتى أو وسط التآكل .

وتكون النتيجة الحتمية لمرور هذا التيار الكهربى هو تآكل الفلز الأنشط والأسبق في السلسلة الكهروكيميائية ، إذ يتصرف كأنود وتحدث عنده عملية أكسدة أو تحور من الالكترولونات (أي ذوبان عن طريق التحول إلى أيونات) بينما يتصرف الفلز الآخر ككاثود . ويجب أن يكون معلوماً أنه كلما زاد الفرق في الجهد بين القطعتين الفلزيتين كلما كانت الفرصة أكبر لحدوث التآكل الجلفاني ، وبمعدل أكبر ، ومن أهم الملاحظات بخصوص التآكل الجلفاني أنه يتسبب في زيادة معدل تآكل أحد الفلزين ويعني ذلك أن الفلز الأنشط يتآكل الآن بمعدل أكبر عما إذا ما غمر بمفرده في الوسط الأكل . أيضاً يجب الإشارة إلى أنه بينما يتآكل الفلز الأكثر نشاطاً بمعدل أعلى عندما يتواجد في حالة إشتراك في الازدواج مع الفلز الآخر فإن الفلز الآخر يتآكل الآن بمعدل أقل بكثير عن معدل تأكله قبل الإشتراك في الإزدواج الفلزي . وتكون النتيجة النهائية لهذا الازدواج هو تآكل الفلز الأنشط بمعدل أكبر وتآكل الفلز الأنبل بمعدل أقل . وللمساحة النسبية بين الفلزين أهمية قصوى فعندما تكون مساحة الفلز الأكثر نبلاً كبيرة مقارنة بمساحة الفلز الأكثر نشاطاً فإن ذلك يعجل من عملية التآكل ويكون العكس صحيحاً كذلك . ويمكن ملاحظة التآكل الجلفاني وذلك بحدوث زيادة واضحة في معدل التآكل بالقرب من الوصلات بين فلزين مختلفين وكما هو مبين بالشكل رقم (3) .

جدول (1) الصور المختلفة للتآكل :



ويمكن تلافي مثل هذا النوع من التآكل وذلك عن طريق عدم إستخدام فلزين مختلفين في الإنشاءات الهندسية واستخدام مادة عازلة فاصلة بينهما عندما تكون هناك ضرورة تحتم إستخدام فلزين مختلفين في تشييد المنشأ الهندسي . كما يفضل أيضاً استخدام فلزين متقاربين في الجهد القياسي الكهربائي ، بحيث يكون فرق الجهد المتولد بين الفلزين والذي يمثل القوة الدافعة أقل ما يمكن . وهناك طريقة أخرى للحد من التآكل الجلفاني وهي عدم إستخدام مساحات كبيرة من الفلز الأكثر نبلاً في حالة تلامس مع مساحات محدودة من الفلز الأكثر نشاطاً .

تآكل البري Erosion Corrosion :

ويحدث هذا النوع من التآكل عندما يتهدم الفلز بفعل عاملين أحدهما كيميائي والآخر ميكانيكي ، ومثال ذلك عندما يتحرك الوسط الأكل بسرعة معينة على السطح الفلزي فإننا نجد أن معدل التآكل يتزايد ويرجع السبب في ذلك إلى أن نواتج عملية التآكل والتي يمكن أن تعمل كطبقة واقية إذا ما ترسبت بصورة غير مسامية ، سوف تزال هذه المرة نتيجة تحرك الوسط الأكل ويتخذ تآكل البري الصورة الموضحة بالشكل رقم (4) ويكون له اتجاه محدد يرتبط باتجاه مسار الوسط الأكل الذي يتحرك على السطح الفلزي ويستشري تآكل البري في الظروف التي تتواجد بها سرعات عالية ، وسريان دوامي فكثيراً ما يلاحظ في المقلبات ورفاصات المضخات والأنابيب خصوصاً عند الانحناءات والأكواع . وتتسبب المعلقات المتحركة التي تحتوي على جسيمات صلبة في حدوث تآكل البري ويمكن تجنب هذا النوع من التآكل وذلك عن طريق التغيير في التصميم أو اختيار مواد الإنشاء والتشديد بحيث تكون ذات مقاومة عالية لعوامل البري ويعد كل من التآكل التفتتي والتآكل التجوفي نوعين مختلفين من تآكل البري فيحدث التآكل التجوفي نتيجة تكون وإصطدام فقائيع البخار وتداعبها عند السطح الفلزي فإن الضغط المرتفع الناشئ من انفجار هذه الفقائيع عند السطح يؤدي إلى تشوه سطح الفلز وإزالة الغشاء الواقي الذي عادة ما يتواجد على سطحه . أما التآكل التفتتي فإنه يحدث عندما ينزل فلز على فلز آخر وهو عادة يسبب إنهياراً ميكانيكياً لأحد الفلزين أو كلاهما ، وكما هو مبين بالشكل رقم (5) وعادة ما ينجم الانزلاق نتيجة لعمليات الاهتزاز ويعتقد أن التآكل في هذه الحالة يلعب أحد الأدوار التالية : فإن الحرارة المتولدة كنتيجة لإحتكاك الفلزين تساعد على أكسدة سطحي الفلزين ونتيجة للإحتكاك أيضاً فإن طبقة الأكسيد المتكونة يتم كشطها وباستمرار من على سطح الفلز أو أن الإزالة الميكانيكية المستمرة لطبقة الأكاسيد الواقية أو نواتج عملية التآكل تؤدي إلى التعرض المستمر لسطح.

جديد نشط من الفلز يساهم في عملية التآكل . ويمكن الحد من التآكل التفتتي وذلك باستخدام مواد للإنشاء والتشييد أشد صلابة أو إجراء التعديل في التصميم للحد من عمليات الاحتكاك أو استخدام شحوم لتسهيل عملية الانزلاق أو زيادة درجة خشونة السطح إلى الحد الذي تصبح فيه عملية الانزلاق غير ممكنة .

تآكل الشقوق Crevice Corrosion :

تتغير الظروف داخل الشقوق مع الزمن تغيراً كبيراً عن تلك الموجودة في المناطق القريبة من تلك الشقوق للسطوح المفتوحة فقد تتولد ظروف أشد قسوة داخل الشقوق مما يتسبب في حدوث تآكل موضعي عنيف شكل (6) وعادة تتواجد الشقوق عند الأطواق الخاصة بمنع التسرب ووصلات التراكيب والصواميل ... الخ ويمكن لها أن تتكون أيضاً وذلك عن طريق ترسب الأوساخ ونواتج عمليات التآكل والحدوش في طبقات الطلاء . ويعزى التآكل داخل الشقوق إلى واحد أو أكثر من الأسباب التالية :

(أ) التغير في درجة الحموضة داخل الشقوق .

(ب) نقص الامدادات بالأكسجين داخل هذه الشقوق .

(جـ) نقص كميات معوقات التآكل داخل هذه الشقوق .

(د) تراكم نوعيات معينة من الأيونات داخل الشقوق .

ويمثل تآكل الشقوق باقي صور التآكل الموضعي من حيث أنه لا يحدث في كافة الظروف التي يحدث فيها تلاقح بين فلز ووسط أكل، فهناك بعض المواد أكثر عرضة لهذا النوع من التآكل خصوصاً تلك التي تعتمد على تواجدها في تكوين طبقة واقية من الأكسيد كالفولاذ غير القابل للصدأ والتيتانيوم ويمكن تحسين مقاومة هذه المواد لهذا النوع من التآكل وذلك عن طريق سبكها مع مواد أخرى كما يمكن تحسين المقاومة لتآكل الشقوق بالتصميم الجيد للحد

من ميكانيكية تكوّن هذه الشقوق وبالصيانة المستمرة بهدف جعل السطوح دائماً نظيفة والحد من إمكانية تراكم الأوساخ عليها .

تآكل التنقر Pitting Corrosion :

يقصد بتآكل التنقر هو تكوّن نقر عميقة على سطح غير متآكل ويمكن لهذه النقر أن تتخذ أشكالاً عدة وكما هو مبين بالشكل رقم (7) وقد يكون شكل النقر هو السبب الأساسي المسؤول عن استمرار نموها وذلك لنفس الأسباب التي أشرنا إليها في حالة تآكل الشقوق ويمكن اعتبار النقرة كشق تم تكوّنه ذاتياً وللمحد من تآكل النقر فإن السطح يجب أن يكون متجانساً ونظيفاً باستمرار فعلي سبيل المثال فإن السطح الفلزي النقي والمتجانس والمصقول جيداً يكون أكثر مقاومة لهذا النوع من التآكل عن ذلك السطح الذي يحتوي على بعض العيوب أو يكون خشناً وعادة ما تكون عملية تكون النقر عملية بطيئة (تتطلب عدة شهور أو بضع سنين حتى يمكن رؤيتها) لكنها دائماً ما تُسبب الإهيارات الفلزية دون سابق إنذار فإن الحجم الصغير للنقره وكمية الفلز الصغيرة التي يجب إذابتها حتى تتكوّن يجعل من العسير اكتشاف هذا النوع من التآكل في مراحله الأولى ويعد اختبار مواد الإنشاء والتشييد والتصميم بحيث تبقى السطوح دائماً نظيفة هما أحسن الوسائل وأكثرها أماناً لتجنب هذا النوع من التآكل .

التقشر والنض الاختياري Exfoliation and Selective Leaching :

يقصد بالتآكل التقشري بأنه ذلك النوع من التآكل الذي يحدث فيما دون السطح فهو يبدأ عند السطح النظيف ولكنه ينتشر فيما دونه . وهو يختلف عن التآكل التقشري في أن مهاجمة الوسط الأكل هذه المرة للفلز المتآكل تتخذ صورة إذابة للفلز فيلاحظ أن هناك طبقات من المادة تمت إزالتها تماماً وكما هو مبين بالشكل رقم (8) ويمكن ملاحظة هذا النوع من التآكل بتكوّن

تشور كما أنه في بعض الأحيان تتكون بشور على السطح وتكون نهاية المطاف للقطعة الفلزية أن تتخذ مظهر حزمة من البطاقات قد تم فقد العديد من بطاقتها ويشتهر هذا النوع من التآكل في سبائك الألومنيوم ويمكن الحد منه بإجراء المعالجات الحرارية اللازمة أو سبكه مع فلزات أخرى .

أما النض الاختياري فيقصد به ذوبان أحد مكونات السبيكة مع بقاء الآخر والمثال الأكثر شهرة هو إزالة الزنك من سبائك النحاس مع الزنك ويترك التآكل السبيكة ذات تركيب بنائي مسامي وكما هو مبين بالشكل رقم (9) ويخصائص ميكانيكية ضعيفة وتكون المعالجة في هذه الحالة باستخدام سبائك لا تتعرض لهذا النوع من التآكل .

التآكل فيما بين الحبيبات Intergranular Corrosion :

إذا ما أردنا تفهم هذا النوع من التآكل فإنه يتحتم علينا العودة إلى بعض أساسيات علم الفلزات فعندما يتم قولبة فلز منصهر فإنه يبدأ في التجمد عند العديد من أنوية التبلور الموزعة توزيعاً عشوائياً داخل الفلز المنصهر وكل من هذه الأنوية ينمو في الاتجاهات المختلفة عن طريق انتظام ذرات الفلز في تناسق هندسي محدد يتفق ونوع نظام التبلور الذي تخضع له ذرات الفلز لتكون ما يسمى بالحبيبات ويجب أن يكون معلوماً أن انتظام الذرات في كل حبة والمسافات بينها يكون ثابتاً في كافة الحبيبات ولكن كنتيجة لعشوائية توزيع أنوية التبلور فإن مستويات الذرات التي تقع في الجوار بين الحبيبات لا يمكنها أن تخضع لنظام أي من الحبيبات وكنتيجة لذلك فإنها تتخذ.

تناسقاً وسيطاً وتسمى هذه المنطقة بمنطقة حدود الحبيبات فعلى سبيل المثال ما رسم خط طوله بوصة واحدة على سطح سبيكة ما ، فإن هذا الخط قد يعبر عدداً مقداره ألف من حدود الحبيبات . ويلاحظ أن حدود الحبيبات هذه تكون أنشط في التعامل مع الوسط الأكل من الحبيبات نفسها ويرجع السبب في ذلك إلى أن ذرات الفلز في هذه المنطقة وهي تتخذ موقعاً وسيطاً بين حبتين

مختلفتين لا تكون قد اتخذت موضع التوازن كباقي ذرات الحبيبات ومن ثم فإنها تكون في مستوى طاقي أعلى يجعلها أنشط هذا بالإضافة إلى أن وكتيعة لضرورة بناء الحبيبات في ذرات نفس النوع فإن الشوائب تتراكم عند حدود الحبيبات مما يهيء الفرصة إلى تواجد ذرات لفلزات مختلفة عند حدود الحبيبات الأمر الذي يهيء الفرصة لحدوث تآكل جلفاني على المستوى الذري ولا يمكن ملاحظة التآكل فيما بين حدود الحبيبات في مراحله الأولى بالعين المجردة ولكن إذا ما تقدم فقد يؤدي إلى انخلاع الحبيبات نفسها تاركة سطحاً خشناً مثل حبيبات السكر وكما هو مبين بالشكل رقم (10) . أما ظاهرة حدود الحبيبات والتي تسبب في التآكل بين الحبيبات فهي حساسة للحرارة ولذلك يمكن الحد منها بالمعالجات الحرارية .

تآكل الشقوق الاجهادي Stress - Corrosion Cracking :

ويحدث هذا النوع من التآكل كنتيجة للفعل المشترك لكل من الإجهاد الميكانيكي والوسط الأكل وهو يؤدي تحت ظروف معينة إلى تصدع وتشقق الفلز أو السبيكة .

وتتعرض معظم السبائك لهذا الخطر ولكل سبيكة وسط آكل معين يتسبب في ظهور الشقوق في وجود إجهاد ميكانيكي والإجهادات التي تسبب مثل هذه الشقوق أو الشقوق قد تكون مخزونة في الفلز أثناء تشكيكه على البارد وأثناء عمليات اللحام أو المعالجات الحرارية أو نتيجة إجهاد مطبق خارجياً أثناء خدمة الفلز أو السبيكة ويمكن للشقوق أن تسلك مساراً فيما بين الحبيبات أو عبر الحبيبات وهنالك اتجاه لتفرع وتشعب هذه الشقوق (شكل 11) ومن الطرق المستخدمة في الحد من هذا النوع من التآكل ما يأتي : تحرير الإجهادات المخزونة داخل التركيب البنائي للفلز بالمعالجة الحرارية المناسبة ، إزالة المادة الأكلة المسببة له من وسط التشغيل ، أو إستبدال السبيكة الفلزية بأخرى أكثر مقاومة لهذا النوع من التآكل .

أما تآكل الكلال فيعد صورة خاصة من صور تآكل الشقوق الإجهادي وتحدث الإنهيارات للمنشآت الفلزية بسبب الكلال حتى بدون تواجد وسط آكل يسبب تأثير الإجهادات الدورية . وعندما يزداد استعداد السبيكة أو الفلز للكلال بسبب تواجد الوسط الآكل فإن الانهيار للمنشأ في هذه الحالة يعزى إلى تآكل الكلال . فعادة ما يؤدي تواجد الوسط الآكل إلى خفض قيمة الإجهاد الذي يسبب تكون شقوق الكلال في الظروف العادية إلى النصف . وعندما ينهار فلز بسبب تآكل الكلال فإنه يمكن رؤية نواتج عملية التآكل على سطح الشرخ إلا أن الميل لتفرغ الشروخ يكون أقل من حالة تآكل الشقوق الإجهادي (شكل 12).

الاحتياط من التآكل الموضعي :

لقد كان الدرس الذي لقن لإحدى الشركات مكلفاً للغاية بسبب التآكل الموضعي ولقد ابتداء هذا الدرس عندما توجب إحلال خط من الأنابيب المصنوعة من الفولاذ الطري بعد ستين من الخدمة بعد أن قلص التآكل المتجانس سمك الأنابيب إلى ٢٥٪ من سمكها الأصلي، وتقرر استبدال هذا الخط بخط من الأنابيب المصنوعة من الفولاذ الغير قابل للصدأ (Stainless Steel)، ومن المعروف أن معدل التآكل المتجانس للفولاذ غير القابل للصدأ صغير جداً مقارنة بمعدل التآكل للفولاذ المطاوع . وإذا لم يحدث أي تغير في مكونات البيئة التي سيعمل فيها خط الأنابيب هذا فإنه من المتوقع أن يعمر لمدة عشرين عاماً على الأقل .

إلا أنه وبعد مضي عام واحد تم انهيار خط الأنابيب المصنوع من الفولاذ غير القابل للصدأ نتيجة لتآكل النقر والذي تخلل جدران خط الأنابيب كلية . وتم استهلاك المادة الغالبة في نصف الفترة الزمنية التي استهلك فيها الفولاذ المطاوع إضافة إلى أن انهيار الخط حدث دون سابق انذار مما تسبب في تسرب الوسط الآكل خلال ثقب الأنبوب.

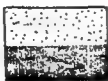
وبفحص ما حدث لخط الأنابيب تبين أن الوسط الأكل يسري خلاله بسرعة منخفضة (أقل من قدم واحد / الثانية) وأنه يحمل معه مواد صلبة قابلة للترسيب وكانت بالفعل تترسب على قاع خط الأنابيب والذي كان يمتد أفقياً وكان الوسط الأكل يحتوي أيضاً على بضع مئات من الأجزاء لكل مليون جزء من أيون الكلوريد وتبعاً لذلك عزي تدهم خط الأنابيب نتيجة تراكم أيونات الكلوريد ونقص الامدادات بالأكسجين تحت الجسيمات الصلبة المترسبة على قاع خط الأنابيب مما تسبب في تكوين شقوق ونقر في الفولاذ الغير قابل للصدأ. وقد يتساءل البعض كيف كان من الممكن تفادي هذا الانهيار ويمكن تلخيص الإجابة في أنه كان من الواجب التحقق من كل صور التآكل الممكنة الحدوث ذلك أنه ليس من الضروري وعندما يكون معدل التآكل المتجانس صغيراً ، عدم تواجد صور أخرى للتآكل . أيضاً فإنه ليس من الضروري وعندما يكون الفولاذ المطاوع مقاوماً لتآكل النقر أن يكون الفولاذ الغير قابل للصدأ كذلك، إضافة إلى أنه كان من الضروري على أولئك الذين اختاروا الفولاذ الغير قابل للصدأ كمادة لإحلال وتجديد للخط القديم، أن يكونوا أكثر إلماماً بخواص المواد . إذ أنه لا ينبغي على أحد أن الظروف الراكدة تؤدي إلى ترسب المعلقات الصلبة وأن أيون الكلوريد يؤدي إلى مشاكل جمة مع الفولاذ الغير قابل للصدأ. وإذا تمت مراعاة ذلك منذ البداية لكان من الممكن تفادي هذه المشكلة وذلك عن طريق ترشيح الوسط الأكل وإزالة المواد المعلقة وهذه الطريقة كان من الممكن تفادي تجمع هذه المعلقات . كذلك كان من الممكن معالجة الأمر وذلك عن طريق إجراء عمليات تنظيف كيميائية دورية لإزالة المواد المترسبة . أيضاً كان من الممكن تفادي المشكلة لو أنه تم اختيار نوع من الفولاذ غير القابل للصدأ أكثر مقاومة للتقر بفعل أيون الكلوريد .

وهنا يجب التأكيد على أن إمكانية حدوث تآكل موضعي (خصوصاً متآكل التنقر وتآكل الشقوق الإجهادي) يجب أن تؤخذ دائماً في الاعتبار عند

إختيار مواد الإنشاء والتشييد سببا وأن هذه الأنواع من التآكل تميل للحدوث أكثر عندما تكون قيمة معدل التآكل المتجانس منخفضة .



1 - عينة بدون تآكل



2 - تآكل متجانس



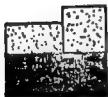
3 - تآكل جلفاني



4 - تآكل بالبري



5 - تآكل نفثي



6 - تآكل تشققي



7 - تآكل القعر



8 - تآكل التقشر



9 - تآكل الذوبان النومي



10 - تآكل بين الحبيبات



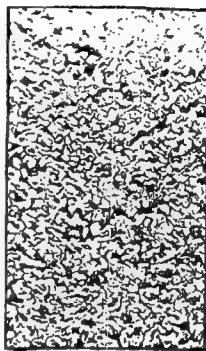
11 - تآكل الشقوق الاجهادي



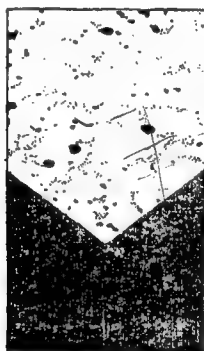
12 - تآكل الكلال



تشقق ما تحت الفلز



تآكل ما بين الحبيبات



تنقر الفلز

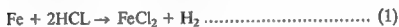
ثانياً : ميكانيكية التآكل الكهروكيميائي :

يهاجم الوسط الآكل الفلزات عند السطح الفاصل بينهما حيث تتولد العديد من الخلايا الجلفانية الموضعية أما معدل التآكل فهو يعتمد على طبيعة كل من الفلز والوسط الآكل ومقدار الجهد الكهربائي المتواجد .

ولعله يكون من الأسهل تفهم لماذا يحدث التآكل وكيفية حدوثه . فليَنفَهم لماذا يحدث التآكل نستعرض ما يلي : من المعروف أن معظم الفلزات تتواجد في الطبيعة على صورة مركبات (أكاسيد ، كبريتيدات . . . الخ) وتعد هذه هي الصورة الثابتة للفلزات والتي بقيت عليها في الطبيعة لآلاف السنين . إلا أن الفلزات بصورها هذه لا تعد ذات أهمية من الناحية الهندسية كمواد للإنشاء والتشييد لأنها وهي بهذه الصورة تفتقر إلى الخواص الهندسية والميكانيكية المطلوب توافرها في مواد الإنشاء والتشييد كالصلابة والصلادة ، ومتانة الشد ومتانة الضغط ، والمقاومة للصدمات . . الخ ، ونتيجة لذلك فإننا نقب عن هذه المركبات في باطن الأرض ويتم استخراج الفلزات الحرة منها عن طريق المعالجات الحرارية أو الكهروكيميائية . وخلال هذه المعالجات يحدث تحول للأيون الفلزي المتواجد في هذه المركبات إلى الذرة الفلزية الحرة . بعد امداده بمقدار معين من الطاقة . وبما تقدم يتضح أن الأيون الفلزي هو الصورة الثابتة والتي تملك أقل قدر من الطاقة . أما الذرة الفلزية الحرة فهي صورة غير ثابتة لأنها لا بد من أن تعاود الرجوع إلى حالة الاستقرار وهي الصورة التي تملك أدنى مستوى من الطاقة ، وذلك وفقاً للقانون الثاني للديناميكا الحرارية . ولذلك فإنه وبمجرد تعرض المنشآت الفلزية إلى البيئات الطبيعية فإنها تتحول من جديد إلى سابق عهدها في العملية التي تسمى بعملية التآكل ، وذلك على فرض أنه لم تطبق أي طريقة من طرق الحماية عليها . ويجب أن يكون مفهوماً أن الفلزات التي تتواجد حرة وعلى صورة عنصر نقي مثل الذهب فإن هذه الفلزات تملك مقاومة عالية للتآكل في

البيئات الطبيعية وعلى ضوء ما تقدم يمكن القول بأن التآكل يمكن الحدوث فقط إذا كانت نواتج عملية التآكل أكثر ثباتاً (أي أقل من حيث المحتوى الطاقى من التفاعلات) .

والآن جاء دور مناقشة كيفية حدوث عملية التآكل فمعظم تفاعلات التآكل كهروكيميائية والحديد هو أكثر مواد الإنشاء والتشييد استخداماً في الصناعة ولذلك فإننا سوف نتخذ منه مثلاً لتوضيح النظرية الكهروكيميائية لعملية التآكل . ولتوضيح ذلك دعنا نأخذ تصرف الحديد في حامض الهيدروكلوريك محطاً للدراسة فنجد أن الحديد يتفاعل بشدة مع حامض الهيدروكلوريك مع تصاعد غاز الهيدروجين وذوبان الحديد تدريجياً في المحلول ويمكن تمثيل التفاعل في المعادلة الكيميائية السبطة التالية :-



ويمكن لنا أن نرى بالعين المجردة أن الحديد الصلب يختفي تدريجياً ، وأن هناك غاز يتصاعد . ولكن ماذا يحدث في داخل المحلول على وجه التحديد ؟ فمحلول حامض الهيدروكلوريك في التفاعل الذي سبق ذكره يكون متأيناً إلى أيونات الهيدروجين موجبة التكهرب (H^+) وأيونات الكلوريد سالبة التكهرب (Cl^-) كذلك فإن كلوريد الحديدوز المتكون يتأين في المحلول إلى أيونات الحديدوز موجبة التكهرب والأيون السالب للكلوريد وتأسيساً على ذلك يمكن كتابة المعادلة رقم (١) على النحو التالي :-



ومن المعادلة رقم (2) يمكن أن نرى، بوضوح أن الحديد قد تم تأكسده إلى أيونات الحديدوز موجبة التكهرب عن طريق فقد الكترونين لكل ذرة . ومن ناحية أخرى فإن أيونات الهيدروجين موجبة التكهرب قد تم اختزالها عن طريق اكتساب الكترون لكل ذرة . ويمكن اعتبار التفاعل الكلي أو الاجمالي

الذي تم تحديده في المعادلة رقم (2) أنه يتألف من التفاعلين المستقلين التاليين :



وكلا المعادلتين (3) ، (4) تحدثان آنياً على سطح الفلز . إلا إن تلك المساحات من سطح الفلز والتي تحدث عندها عمليات الأكسدة يشار إليها بالمساحات الأنودية وهي التي يحدث عندها ذوبان الحديد . أما تلك المساحات التي تحدث عندها عمليات الاختزال لأيونات الهيدروجين والتخلص من الإلكترونات فإنه دائماً ما يشار إليها بالمساحات الكاثودية ، ويعني ذلك أن السطح الواحد للفلز سوف ينقسم من ناحية الأداء إلى نوعين من المساحات أنودية وكاثودية ويحدث الذوبان الفلزي عند المساحات الأنودية ويحدث تصاعد الهيدروجين عند المساحات الكاثودية كما أنه يتولد فرقاً في الجهد بين المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية . هذا الفرق في الجهد يوجه الإلكترونات الناتجة عبر المعادلة رقم (3) إلى أماكن استهلاكها عبر المساحات الكاثودية وكما هو مبين بالمعادلة رقم (4) . ومن الواضح أن أيونات الهيدروجين الموجودة بالقرب من المساحات الأنودية لن يكون مرغوباً فيها هناك ولذلك فهي تسري وتحت تأثير الانحدار في الجهد إلى المساحات الكاثودية ، حيث تشارك في تفاعل الاختزال . ومن هنا يتضح أن هناك دائرة كهربية متواجدة وأن هناك تيار يسري بين الأنود والكاثود . وأنه كلما زاد معدل ذوبان الحديد وتحوله إلى أيونات (أي كلما زاد معدل التآكل) كلما زاد التيار الساري في هذه الخلية التآكلية .

أما ميكانيكية عملية التآكل وحسب ما تم توضيحه في المثال السابق فإننا نجدها موضحة بالشكل رقم (1) وهناك العديد بطبيعة الحال العديدة من خلايا التآكل تكون متواجدة على سطح الفلز المتآكل . كما يجب أن يكون مفهوماً أن

كل من المراكز الأنودية والكاثودية يمكن لهما تبادل الأدوار في حالة التآكل المتجانس على أنه يجب التشديد بأن كلا من المعادلتين رقم (3) ورقم (4) يجب أن يحدثا بمعدل واحد إذا ما أريد المحافظة على تعادل سطح الفلز من وجهة نظر الكهربائية . وإذا ما تهيأت الظروف بحيث أنه تم إيقاف التفاعل الممثل بالمعادلة رقم (3) فإن التفاعل الممثل بالمعادلة رقم (4) يجب أن يحدث حذوه لأن الإلكترونات اللازمة لحدوثه والتي يتم امدادها بواسطة التفاعل رقم (3) قد توقفت امدادها الآن . كذلك فإن العكس صحيح وسوف نبين فيما بعد أهمية هذه الملاحظة عند تطرقنا في الحديث عن سبل السيطرة على التآكل .

والآن جاء دور التحدث عن باقي الفلزات والأوساط الآكلة الأخرى ، كيف تحدث عملية التآكل الخاصة بها مقارنة بالمثال السابق توضيحه . ولعله من حسن الحظ أنه لا يوجد هناك الكثير من الفروق فإنه في جميع حالات التآكل الكهروكيميائي يكون التفاعل الأنودي عبارة عن عملية أكسدة للفلز الصلب إلى الأيونات الفلزية التي تتذوب في المحلول وفقاً للمعادلة التالية :



وعندما تتآكل سبيكة فإن هناك العديد من التفاعلات الأنودية والتي يمكن لها أن تحدث بصفة أنية فعل سبيل المثال يمكن التعبير عن التفاعلات الأنودية للسبيكة التي تتكون من الألومنيوم مع النحاس حسب المعادلتين التاليتين :



ومما سبق يتضح أنه من السهل التنبؤ بالتفاعلات الأنودية الممكنة الحدوث في السبائك . أما بالنسبة للتفاعلات الكاثودية فإن هناك العديد من

التفاعلات الممكنة للحدوث والتي يمكن خلالها حدوث عملية الاختزال إلا أن إمكانية حدوث أي منها تتوقف على الظروف المحيطة بعملية التآكل. فعلى سبيل المثال يحدث تصاعد غاز الهيدروجين في الأوساط الحامضية حسب المعادلة التالية:



أما امتصاص الأكسجين واختزاله في المحاليل الحامضية فيمكن تمثيله بالمعادلة التالية:



أما اختزال الأكسجين في الأوساط المتعادلة أو المحاليل القلوية فيمكن تمثيله بالمعادلة التالية:



وقد يحدث اختزال لبعض الأيونات الفلزية من التكافؤات العليا إلى التكافؤات الدنيا ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية :



وقد يحدث ترسيب للأيونات الفلزية أثناء عملية الاختزال كما يحدث تماماً في عمليات الطلاء الفلزي الكهروكيميائي ويمكن تمثيل هذه الحالة بالمعادلة التالية :



إلا أن تصاعد الهيدروجين واختزال الأكسجين هما أكثر التفاعلات الكاثودية شيوعاً وقد يحدث العديد من التفاعلات الكاثودية بصفة آنية على سطح الفلز. وإيجازاً يمكن تعريف التآكل الكهروكيميائي بأنه ذلك التآكل الذي بواسطته تتأكسد ذرات الفلز الصلبة متحولة إلى أيونات موجبة التكهرب

تذوب في المحلول وعملية التأكسد هذه تحدث في مساحات على سطح الفلز يشار لها بالمساحات الأنودية وكتيجة لعملية التأكسد هذه فإن هناك تيار من الالكترونات يسري خلال جسم الفلز من المساحات الأنودية إلى المساحات الكاثودية حيث يمكن التخلص منه هناك بواسطة تفاعلات الاختزال وحتى يحدث التفاعل الأخير فإن الوسط الأكل يجب أن يحتوي على أيونات أو جزئيات يكون بمقدورها الاختزال وذلك باكتساب الالكترونات ، كما أنه يجب أن يحتوي على أيونات تكمل الدائرة الكهربية بين المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية (أي أن الوسط الأكل لا بد وأن يكون كتروليتي) ، وأن هناك تياراً كهربياً يسري خلال المحلول من الأنود إلى الكاثود وأن القوة الدافعة (الفرق في الجهد الكهربي) والتي تسبب سريان ذلك التيار هو ما سوف نتناوله بالمناقشة الآن .

هل يمكن للتآكل أن يحدث ؟

وتبدأ الإجابة على هذا السؤال بطرح سؤال جديد وهو لماذا تتآكل بعض الفلزات في بعض الأوساط بينما لا تفعل ذلك فلزات أخرى ؟ فمن المعروف من قوانين الديناميكا الحرارية أن التفاعل يمكن له الحدوث إذا ما صاحبه تناقص في قيمة الطاقة الحرة أو أن يكون مقدار التغير في الطاقة الحرة المصاحب في التفاعل سالباً ، وللتفاعلات الكهروكيميائية فإنه يمكن التعبير عن مقدار التغير في الطاقة الحرة بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = - nFE \dots\dots\dots (5)$$

حيث (n) هي عدد الالكترونات التي يمكن أن تنفصل أو تتصل أثناء التفاعل الكهروكيميائي أما (F) فهي الفاراداي ، (E) هي جهد الخلية . ولكي يكون التفاعل ممكناً وتكون (ΔG) سالبة فإن جهد الخلية (E) لا بد وأن يكون مقدراً موجباً . والآن جاء دور تعريف جهد الخلية وفي البداية

فإننا سوف نأخذ كل من الأنود والكاثود بصفة منفصلة . فإذا ما غمرت قطعة من الحديد في محلول يحتوي على أيونات الحديد فإن هناك فرقاً في الجهد سوف يتولد وعادة يشار إليه $E_{Fe/Fe^{2+}}$ وهذا الفرق في الجهد ينشأ بين ذرات الحديد الموجودة في ساق الحديد الصلب وبين أيونات الحديد الموجودة في المحلول ويمكن تفسير منشأ هذا الفرق في الجهد كما يلي :

عند غمر ساق فلزية في محلول الكتروليتي نجد أن هناك إتران وشيك الحدوث ويتكون هناك فرق في الجهد عبر السطح الفاصل والمحلول ، ومنشأ ذلك الفرق في الجهد هو أن ذرات الفلز تميل إلى الذوبان في المحلول على صورة أيون تاركة على سطح الفلز الكترولونات ويلاحظ أنه بينما يكتسب الفلز شحنة كهربية سالبة نتيجة لتراكم الالكترولونات عليه نجد أن المحلول يكتسب شحنة كهربية موجبة نتيجة دخول كتيونات الفلز فيه . ومع مرور الوقت تزداد كثافة الشحنة الكهربية على الساق الفلزية كما تزداد الشحنة الكهربية الموجبة الراحلة إلى المحلول ويزداد تبعاً لذلك الفرق في الجهد بين الساق الفلزية وبين المحلول كما يزداد التجاذب الالكترولستاتيكي بين تلك الأيونات الموجبة التكهرب فنجد أنها تتراكم عند السطح . ومع مزيد من التراكم نجد أن هذه الأيونات المتولدة تجتج إلى الانتشار داخل المحلول نظراً لكبير تركيزها عند السطح وكلما انتشرت كلما تهيأت الفرصة لتأين مزيد من ذرات الفلز وزاد تراكم الشحنات الكهربية عليه وزاد تبعاً لذلك فرق الجهد وعلى ذلك يكون الجهد المتولد على الساق الفلزية دالة في خواص المحلول من حيث التركيز من أيونات الفلز إذ أنه إذا كان تركيز المحلول مرتفعاً فإن ذلك سوف يعوق الانتشار وإذا كان التركيز منخفضاً فإن ذلك سوف يساعد على الانتشار للأيونات المحلول عند سطح الفلز كما أن هذا الجهد دالة أيضاً في طبيعة الفلز نفسه ودالة في تركيبه الذري ونقصه بذلك مدى استعداد الفلز نفسه على التأين فنجد أن هناك فلزات لها ميل شديد للتأين وذلك مثل فلز الصوديوم والبوتاسيوم فهذان الفلزان لها مقدرة كبيرة على التأين ولذلك نجد أن الجهد

المتولد عند غمرهما في محلول الكتروليت كبير إلى درجة أن يكون بمقدوره أن يعادل أيونات الهيدروجين الموجودة في المحاليل المائية ومن ثم نجد أنه يتصاعد غاز الهيدروجين ولذلك لمثل هذه الفلزات فلإننا نجد أنها لن تصل بهذه الطريقة إلى جهد إتران والسبب في ذلك تعادل الهيدروجين والذي يستهلك الالكترونات المتراكمة على سطح الفلز ومن ناحية أخرى فإن هناك فلزات لها ميل ضئيل إلى التأين مثل الذهب والفضة ولذلك نجد الجهد الذي نحصل عليه نتيجة غمر هذين الفلزين صغير من حيث المقدار .

ويجب أن يكون مفهوماً أن عملية التأين هذه لن تستمر إلى ما لا نهاية لأن ذلك يعني أن الجهد لهذا القطب سوف يستمر أيضاً في التزايد إلى ما لا نهاية ولكن ما يحدث عملياً هو أن تراكم الشحنات السالبة على الساق الفلزية يجعل عملية الحصول من هذه الساق السالبة التكهرب على أيون موجب أمراً متزايداً من حيث الصعوبة هذا بالإضافة إلى أن الجهد سوف يكر نتيجة للتأين إلى الدرجة التي يصبح عندها له القدرة على جذب أيونات الفلز من جديد من المحلول ويعيد معادلتها كهربياً . وعندما يصل إلى الحد الذي يصبح فيه معدل الذوبان يساوي معدل التعادل والترسيب، يقال أن القطب قد وصل إلى مرحلة الاتزان . ولن يتغير الجهد المتولد عليه لا من حيث القيمة ولا من حيث الإشارة . وهناك أقطاب لن تصل بتاتاً إلى مرحلة الاتزان . ومثال ذلك قطب الصوديوم المغمور في المحلول المائي . والسبب في ذلك أن الجهد السالب المتولد على الصوديوم يأخذ في الإزدياد إلى الحد الذي يعادل الايدروجين، وذلك قبل أن يستطيع معادلة أيوناته . ويتبع ذلك استمرار تأين الصوديوم وكذلك استمرار تصاعد الايدروجين .

ويمكن قياس الجهد القطبي باستخدام مقياس الجهد (فولتمتر) وذلك بعد اسناده إلى قطب خامل مرجعي يوضع في نفس المحلول (يجب ملاحظة أننا لا نتحدث الآن عن جهد التآكل ولكننا نقيس جهد التوازن بين الفلز وأيوناته المتواجدة في المحلول) وعادة يشار إلى هذا الجهد بجهد نصف الخلية

وذلك لأنه جهد قطب وحيد يمكن له أن يكون نصف خلية التآكل على سبيل المثال ويؤثر كاثود وبالمثل فإن هناك جهد قطب نصف الخلية إذا ما تصرف القطب ككاثود وحدث عنده عملية اختزال وتتوقف قيمة الجهد المقاسة على تركيز أيونات الفلز في المحلول كما أوردنا سلفاً أما إذا كان تركيز أيونات الفلز المتواجدة في المحلول تساوي تماماً واحد جرام أيوني في اللتر (أي وحدة واحدة من وحدات النشاطية) فإن جهد نصف الخلية يشار إليه عادة بجهد نصف الخلية القياسي وإذا كان الأخير معلوماً فإن جهد نصف الخلية لأي تركيز آخر يمكن تحديده بالاستعانة بمعادلة نرنست التالية :

$$E_{M/M^{+n}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{+n}}}{a_M}$$

حيث :

$E_{M/M^{+n}}$ هو جهد نصف الخلية لتفاعل الأكسدة .

E_0 الجهد القياسي لنصف الخلية .

R هي الثابت العام للغازات .

T درجة الحرارة المطلقة .

$a_{M^{+n}}$ نشاطية أيونات الفلز في المحلول .

a_M نشاطية الفلز نفسه .

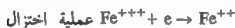
ولما كان لا يوجد هناك نقطة يمكن اتخاذها تساوي صفراً من حيث قيمة الجهد الكهربائي فلقد اتفق على اتخاذ الجهد القياسي لنصف خلية أكسدة أو اختزال الهيدروجين بداية لقياس الجهود القطبية واتفق على اتخاذ قيمته مساوية للصفر ويتم حالياً قياس جهد أنصاف الخلايا الأخرى مسندة بالنسبة للهيدروجين وفي الجدول رقم ١ نجد بعض قيم لمثل تلك الجهود القطبية .

جدول رقم (1) : جهود الأكسدة - الاختزال

$\text{Au} = \text{Au}^{+++} + 3\text{e}$	+ 1.498	Volt
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.228	Volt
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}$	+ 0.799	Volt
$\text{Fe}^{+++} + \text{e} = \text{Fe}^{++}$	+ 0.771	Volt
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	+ 0.401	Volt
$\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 2\text{e}$	+ 0.337	Volt
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	+ 0.000	Volt
$\text{Ni} = \text{Ni}^{++} + 2\text{e}$	- 0.25	Volt
$\text{Fe} = \text{Fe}^{++} + 2\text{e}$	- 0.440	Volt
$\text{Cr} = \text{Cr}^{+++} + 3\text{e}$	- 0.744	Volt
$\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2\text{e}$	- 0.763	Volt
$\text{AL} = \text{AL}^{+++} + 3\text{e}$	- 2.714	Volt

* جميع القيم السابقة عند درجة حرارة مقدارها 25° م .

وأحياناً يشار إلى هذه الجهود بجهود الأكسدة - الاختزال لأنها تمثل تفاعلات الأكسدة أو الاختزال وذلك حسب عما إذا كان التفاعل أكسدة أم تفاعل الاختزال هو المأخوذ في الاعتبار . فعلى سبيل المثال :



ويجب أن يكون معلوماً أن جهد الأكسدة يساوي عددياً جهد الاختزال ولكنه يخالفه في الإشارة .

أما جهد الخلية (E) والذي تم إدراجه ضمن رموز المعادلة رقم (5) والمعبرة عن قيمة التغير في الطاقة الحرة فإنه يساوي الفرق بين جهدي أنصاف الخلية أي الأنود والكاثود وللمثال السابق الذي تم دراسته وهو ذوبان الحديد في محلول حامض الهيدروكلوريك فإن جهد الخلية يساوي مجموع جهدي اختزال الهيدروجين وأكسدة الحديد أي أن :

$$E = E(\text{H}^+ / \text{H}_2) - E(\text{Fe} / \text{Fe}^{++})$$

$$E = 0 - (-0.44) = +0.44 \text{ Volt}$$

وبما أن قيمة (E) موجبة فإن قيمة (ΔG) في المعادلة رقم (5) تكون سالبة وهذا يعني أن التفاعل ممكن الحدوث بصفة تلقائية وبالمثل بالنسبة للحديد المتواجد في الماء المتعادل .

$$E = E_{O_2/OH} - E_{Fe/Fe^{2+}}$$

$$E = +0.401 - (-0.440) = +0.841 \text{ V.}$$

وأيضاً نجد هذا التفاعل يمكن حدوثه لأن قيمة التغير في الطاقة الحرة (ΔG) سوف تكون سالبة وهذا ما يحدث من صدأ الحديد في الهواء الرطب أما إذا أخذنا الآن الذهب الموضوع في حامض الهيدروكلوريك فماذا يمكن أن يحدث ؟ هل يمكن أن يتآكل الذهب ويتصاعد الهيدروجين ؟ إن جهد الخلية لهذا التفاعل يمكن حسابه كما يلي :

$$E = 0 - 1.498 = -1.498 \text{ Volt}$$

وهذا يعني أن التفاعل لا يمكن حدوثه لأن قيمة التغير في الطاقة الحرة وحسب المعادلة رقم (5) سوف يكون في هذه الحالة موجباً وهذا حقيقي لكل الاتصالات بين تلك الفلزات وأيوناتها والتي تملك جهد أكسدة واختزال أكثر إيجابية من الهيدروجين .

بأي سرعة يمكن للتآكل أن يحدث ؟ :

لتحديد إمكانية حدوث عملية التآكل من عدمه أجرينا ذلك الاختبار الترموديناميكي مع الأخذ في الاعتبار الأنود والكاثود كل على حدة وعلى أنه لا يحدث مرور للتيار بينهما ولكن ما يحدث في الواقع أن كل من الأنود والكاثود يكون في حالة تلامس مكوناً لدائرة مغلقة أثناء عملية التآكل وإذا كانت المقاومة الكهربائية للمحلول الالكتروليتي بين الأنود والكاثود كبيرة جداً تقارب اللانهاية فإن جهدي الأنود والكاثود سوف يبقيان ثابتان وتحت هذه

الظروف سوف لن يمر أي تيار كهربى (وفقاً وقانون أوم $I = E/R$) حيث (I) هي التيار ، (R) هي المقاومة الكهربائية . ولن يحدث هناك تآكل وعلى النقيض من ذلك إذا كان التوصيل الكهربى للمحلول الالكترولى عال جداً وكانت المقاومة الكهربائية تقارب الصفر فإن قيمة التيار المار بين الأنود والكاثود سوف تقارب اللانهاية في هذه الحالة وسوف يحدث تآكل سريع وعملياً فإن قيمة المقاومة تقارب الصفر وهذا ما يؤدي بطبيعة الحال إلى أقصى قيمة يمكن أن تمر للتيار بين الأنود والكاثود . على أن مرور التيار بين الأنود والكاثود يؤدي إلى حدوث تفاعل كهربى وكيميائى عند الأقطاب وحدوث تغير في التركيز للأيونات عند كل من الأنود والكاثود وهذا يؤدي بدوره إلى تغير الجهود الكهربائية عند كل من الأنود والكاثود وهذا ما يشار إليه بظاهرة الاستقطاب (Polarization) . ويسمى الاستقطاب هذا إلى اختزال قيمة الفرق في الجهد بين المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية (أي اختزال القوة الدافعة للتفاعل) وكما هو مبين بالشكل رقم (2) أما قيمة التيار المار بين الأنود والكاثود عند أي نقطة فيمكن تحديدها من المعادلة رقم (6) كما يلي :

$$i = (E_c - E_a) / R \dots\dots\dots (6)$$

حيث (R) هي المقاومة الكلية للدائرة (وهذه تشمل المقاومة الكهربائية للفلز والمقاومة الكهربائية للمحلول والمقاومة الكهربائية لأي أغشية قد تتواجد على السطح و E_c) ، E_a) هما جهدي الكاثود والأنود على الترتيب ولما كانت كل من المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية عادة متقاربة فإن قيمة (R) تكون صغيرة وعليه فإن قيمة التيار الأقصى الذي يمكن أن يمر يجب أن تكون صغيرة جداً . وتحدد نقطة التقاطع على منحني الاستقطاب لكل من الأنود والكاثود والمثلة في الشكل رقم (٧) بعد تقدير جيد للظروف التي تتواجد أثناء عملية التآكل تيار التآكل .

وعملياً فإن الظروف الفعلية تتواجد مبتعدة قليلاً ناحية اليسار عن نقطة

التقاطع (يلاحظ أن نقطة التقاطع تكون عندها القوة الدافعة مساوية للصفر) وذلك حتى يتبقى كمية قليلة من الفرق في الجهد بين المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية تعمل على دفع التيار خلال الدائرة .

ويمجرد أن يصل الفلز إلى حالة توازن مع الوسط الأكل ويبدأ في التآكل بحرية فإنه سوف يملك جهد التآكل ($E_{corr.}$) أما كثافة تيار التآكل المار بين المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية فهو يساوي ($I_{corr.}$) [كثافة التيار هي شدة التيار المار عبر وحدة المساحات] ويمكن قياس جهد التآكل بتجربة بسيطة بموضحة بالشكل رقم (3) حيث نجد فيها أننا نقيس الفرق في الجهد بين فلز يتآكل وأيوناته المتواجدة في المحلول ويجب أن لا يحدث هناك تداخل بين جهد التوازن الذي سبق الإشارة إليه وبين جهد التآكل الذي نحن بصده الآن . أما كثافة تيار التآكل فإنه يمكن تحويلها إلى معدل للتآكل وذلك بالاستعانة بقوانين فاراداي وكما هو موضح بالمعادلة رقم (7) .

$$R_{mpy} = 0.13 \text{ } I_e / p$$

حيث (R_{mpy}) هو معدل التآكل معبراً عنه بمقدار النقص في سمك الفلز بالمللي بوصة في السنة (ملي بوصة = $\frac{1}{1000}$ بوصة) (I) هي كثافة التيار بالميكرومبير / سم² ، e هو الوزن المكافئ للفلز مقدراً بالجرامات ، (p) هي كثافة الفلز مقدرة بالجرام / سم³ .

الاستقطاب :

لقد سبق لنا تعريف الاستقطاب بأنه مقدار التغير في الجهد القطبي نتيجة السماح للتيار الكهربائي بالمرور من القطب أو إليه ولمعدل معين من سرية التيار الكهربائي فإن هذا التغير في قيمة الجهد القطبي (الاستقطاب) قد يكون صغيراً أو كبيراً وكما هو مبين بالشكل رقم (4 - أ) ويوضح الشكل أنه كلما

زاد الاستقطاب على الأقطاب كلما قل معدل التآكل . وقد يكون الاستقطاب على الأنود أقل أو أكبر من الاستقطاب الحادث على الكاثود وكما هو مبين بالشكلين رقم (4 - ب) ، (4 - ح) . وللتبسيط فإننا سوف نأخذ الاستقطاب المختلط الموضح بالشكل رقم (4 - أ) لشرح معظم الأمثلة التي ترد تباعاً . (يجب ملاحظة أن منحنيات الاستقطاب والتي يتم الحصول عليها عملياً ليس من الضروري أن تتخذ شكل الخطوط المستقيمة الموضحة في الرسومات السابق ذكرها .

وقبل أن نستطرد في شرح الأنواع المختلفة من الاستقطاب فإننا سوف نورد مثال محدد وهو ذلك المثال الخاص بتآكل الحديد في حامض الهيدروكلوريك وتساعد غاز الهيدروجين نتيجة اختزال أيونات الايدروجين عند المساحات الكاثودية لأن جزئيات الهيدروجين الناتجة ليس هناك الآن أي ضرورة لوجودها وعلى العكس من ذلك فإن وجودها الآن يعترض طرق أيونات الهيدروجين التي تريد أن ترحل إلى المساحات الكاثودية حيث يتم تعادها . وعلى هذا الأساس فإن تواجد جزئيات الهيدروجين على المساحات الكاثودية يمكن له أن يعوق عملية تعادل أيونات الهيدروجين أو بمعنى آخر يستقطب التفاعل الكاثودي . ونجد أن هذا الوضع موضح بمنحنيات الاستقطاب الموضحة بالشكل رقم (5) ومنها يتضح أنه كنتيجة لحدوث عملية الاستقطاب فإن عملية التآكل سوف تستمر ولكن بمعدل أقل عما إذا تمت عملية التآكل مع تهيؤ الفرصة لرحيل جزئيات الهيدروجين وبمجرد تكونها عند المساحات الكاثودية .

والآن دعنا ندرس نفس المثال السابق ولكن مع دفع تيار من فقايق الهواء خلال الحامض . ففي هذه الحالة نجد أن الأكسجين المتواجد بالهواء يتحد مع الهيدروجين المتواجد عند السطح الفلزي ليكون الماء كنتيجة لذلك يزاح الهيدروجين الجزئي المتراكم عند السطح الفلزي والمسبب لظاهرة

الاستقطاب والمعوق لعمليات اختزال أيونات الهيدروجين عند المساحات الكاثودية مما يعجل بها .

وهنا يجب مراعاة أنه وعلى الرغم من أن الأكسجين لم يشترك بصورة مباشرة في العملية الكهروكيميائية إلا أنه أدى إلى زيادة معدل التآكل وذلك عن طريق إزاحته لاحدى نواتج عملية التآكل والتي تسببت في حدوث ظاهرة الاستقطاب ويمكن ملاحظة تأثير الأكسجين في خفض الاستقطاب وزيادة معدل التآكل من الشكل رقم (٥) . ويشار للأكسجين في هذه الحالة بأنه مادة مقلصة لأثر الاستقطاب .

والآن دعنا نتطرق بمزيد من التفصيل إلى أسباب الاستقطاب . فهناك ثلاثة أسباب رئيسية لنشوء ظاهرة الاستقطاب وعليه تم تقسيم الاستقطاب نفسه إلى ثلاثة أنواع رئيسية هي :

استقطاب التنشيط واستقطاب التركيز واستقطاب المقاومة .

أما استقطاب التنشيط فيعزى إلى بطء التفاعل الكهروكيميائي عند القطب (أي عند سطح الفلز) وبالنسبة للمثال الذي سبق التعرض له وهو عملية تصاعد الهيدروجين عند الكاثود فإن التفاعل الحادث عند القطب يمكن تمثيله بالمعادلة التالية :



المرحلة الثانية المرحلة الأولى أيونات

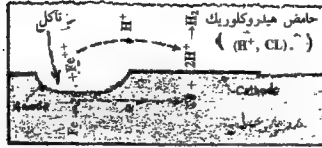
على سطح الفلز

وتوضح المعادلة السابقة أن التفاعل الكاثودي يشتمل على خطوتين أو مرحلتين أولهما خطوة انتقال الشحنة وفيها تتحول أيونات الهيدروجين الموجبة التكهرب إلى ذرات الهيدروجين المتعادلة أما الخطوة الثانية ففيها تتحد ذرات الهيدروجين لتكوين جزيئات الهيدروجين ثنائية الذرات وتكون خطوة انتقال

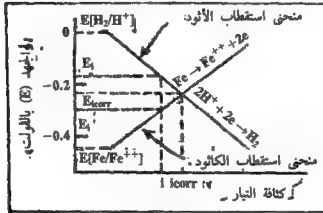
الشحنة سريعة أما خطوة اتحاد ذرات الهيدروجين لتكون جزئيات فهي خطوة بطيئة وعليه فهي تعد الخطوة المتحكم في سرعة العملية ككل وهي الخطوة المسؤولة عن ظهور استقطاب التنشيط .

أما استقطاب التركيز فإنه يعزى إلى حدوث فرق في التركيز للأيونات المشتركة في العملية الكهروكيميائية عند سطح الفلز والوسط الالكتروليتي وفي المثال السابق فإنه وكنتيجه ببطء انتشار أيونات الهيدروجين إلى صلب المحلول الالكتروليتي إلى سطح الفلز وسرعة تعادها عند سطح الفلز فإن تركيز أيونات الهيدروجين عند السطح الفلزي لا بد وأن تكون أقل من تركيزها في صلب المحلول وهذا يؤدي إلى ظهور استقطاب التركيز .

ومن ناحية أخرى وفي المناطق الأنودية وكنتيجه سرعة ذوبان أيونات الحديدوز بمعدل أكبر من معدل رحيلها بعيداً عن سطح الفلز نتيجة ببطء خطوة انتشار هذه الأيونات فإن تركيز أيونات الحديدوز عند السطح الفلزي يكون أعلى من تركيزها في صلب المحلول وهذا بدوره يؤدي إلى ظهور استقطاب التركيز . وبما تقدم يتضح أن منشأ استقطاب التركيز هو ببطء خطوة انتقال الأيونات داخل المحلول الالكتروليتي عن خطوة انتقال الشحنة أو بعبارة أخرى يكون سبب استقطاب التركيز هو ببطء خطوة الانتشار للأيونات من أو إلى سطح الفلز . وهناك النوع الثالث من الاستقطاب والذي يشار إليه باستقطاب المقاومة وهو مقدار الفرق في الجهد أو الانحدار في الجهد اللازم لقهر مقاومة الالكتروليت (وحتى يسري التيار فيه) وكافة المقاومات الأخرى مثل نواتج عملية التآكل أو أي أغشية أخرى قد تتواجد عند سطح الفلز .



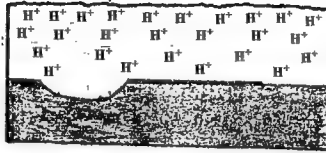
شكل (1): تآكل الحديد في حامض الهيدروكلوريك



شكل رقم (2): الاستقطاب للحديد في محلول حمضي



شكل (3): رسم يوضح كيفية قياس جهد التآكل.



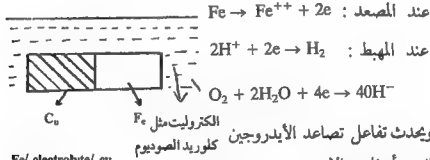
شكل (6) : تأثير استقطاب التركيز حيث تنتشر ايونات الهيدروجين ناحية الكاثود بمعدل أقل من معدل تعادها.

ثالثاً : أنواع الخلايا المسؤولة عن التآكل الكهروكيميائي :

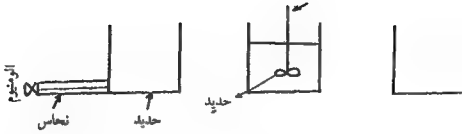
١ - خلايا تآكل مكونة من فلزات غير متماثلة Dissimilar Metal : Corrosion

ولتوضيح كيفية حدوث التآكل الفلزي نتيجة تكون خلايا الفلزات غير متماثلة فإنه يمكن لنا إتخاذ خلية دانيال كمثال لهذا النوع من التآكل فعندما تغلق الدائرة يمر التيار الكهربائي كما يحدث تلقائياً التفاعل الكهروكيميائي والذي ينتهي عادة بتآكل وذوبان الزنك في المحلول وعلى ذلك يمكن اعتبار خلية دانيال في هذه الحالة خلية تآكل Corrosion Cell يمثل فيها النحاس القطب السالب بينما يمثل فيها الزنك القطب الموجب أو القطب المتآكل ويجب أن يكون مفهوماً أن الزنك يتآكل هنا لأنه أسبق من النحاس في السلسلة الكهروكيميائية وبما سبق يتبين أنه يمكن تكوين خلية تآكل مماثلة لخلية دانيال وذلك عن طريق غمر فلزين مختلفين (أي أحدهما سابق والآخر لاحق في السلسلة الكهروكيميائية) في محلول اليكتروليتي . ويمكن للخلايا التآكل المتكونة من فلزات مختلفة أن تتكون موضعياً إذا كان الجسم الفلزي عبارة عن سبيكة من فلزين أو أكثر فإننا نجد أن السطح يتحول إلى عدد لا نهائي من خلايا التآكل بمجرد غمرة في محلول الكتروليتي .

وعلى العموم يمكن القول أن هذا النوع من التآكل يحدث عندما يكون هناك فلزين مختلفين في حالة تلامس ومغمورين في اليكتروليت ما . ففي هذه الحالة تتكون خلية كهربية من الفلزين يكون فيها الفلز الأقل نبلاً هو الأنود ويتآكل ويذوب أما الفلز الأكثر نبلاً فيكون الكاثود ويحدث عنده أحد تفاعلين : إما امتصاص الأكسجين أو تصاعد الأيدروجين حسب ما إذا كان الوسط حمضياً أم متعادلاً أم قلويّاً وفقاً للمعادلات التالية :



إذا كانت أيونات الأيدروجين متوفرة بكثرة في الوسط وذلك كما هو الحال في الأوساط الحامضية . أما إذا كان المحلول متعادلاً أو قلويّاً فإن التفاعل الحادث عند الكاثود يكون امتصاص الأكسجين ويحدث تآكل الفلزات الغير متماثلة في الحياة العملية وذلك عندما يتعرض فلزين غير متماثلين في حالة تلامس لفعل اليكتروليت ما . وفي تصميم الأجهزة والمعدات يجب تحاشي وجود فلزين غير متماثلين في حالة تلامس وخاصة إذا كان هناك احتمال تعرضهما لفعل اليكتروليت كما هو الحال في الأمثلة المبينة أعلاه ، فالمثال الأول عبارة عن خزان من الحديد به ثقب فمن الخطأ سد هذا الثقب بفلز مثل الرصاص أو القصدير فهذه الفلزات لاحقة ولذا يجب إجراء سد هذا الثقب عن طريق اللحام الكهربائي بالحديد . والمثال الثاني عبارة عن مقلب يتكون المحور لقلابة من النحاس بينما تتكون المروحة من الحديد ، ويراعي أن هذا التصميم ليس بالتصميم الجيد إذ أن هذا القلاب بمجرد أن يوضع به محلول اليكتروليتي فإنه سوف تتكون خلية تآكل يكون



مصعداً المروحة الحديدية التي تأخذ في التآكل ، مما يؤدي إلى تناقص في قوتها هذا من ناحية هذا بالإضافة إلى تداخل نواتج تآكلها مع المحلول الأليكتروليتي مما قد يسبب العديد من المتاعب خصوصاً إذا كان هذا المقلب يعمل في مصنع أدوية ولذلك يجب مراعاة التصميم الجيد في مثل تلك الحالات ويكون تصحيح هذا الوضع عن طريق صنع كل من المروحة والعمود من نفس الفلز والمثال الثالث عبارة عن أنبوبة من النحاس مركب عليها صمام من الألومنيوم متصل بخزان من الحديد ويجب أن يكون مفهوماً أن هذا النوع من التصميم تصميم غير سليم من حيث اختيار الفلزات المستخدمة فعند تلامس الألومنيوم مع النحاس تتكون خلية تآكل ينتج عنها تآكل صمام الألومنيوم وعند ملئ ماسورة الخزائ مع الخزان نفسه تتكون خلية تآكل أخرى ينتج عنها تآكل الخزان ولتفادي هذا التآكل يجب أن تكون المجموعة كلها مصنوعة من فلز واحد إن أمكن أو مصنوعة من فلزات متقاربة إلى حد كبير في السلسلة الكهروكيميائية .

٢ - التآكل الحادث بسبب خلايا فرق التركيز في الأكسجين :

Differential Aeration Cells:

لتوضيح هذا النوع من خلايا التآكل نجري تجربة بسيطة بالجهاز المبين بالرسم وهو عبارة عن إناء منقسم إلى قسمين بحاجز مسامي به اليكتروليت ما وليكن كلوريد الصوديوم ويوضع بكل قسم قطعة من الحديد وتوصل القطعتين بجلفانومتر نلاحظ أن الجلفانومتر ثابت لا يتحرك دلالة على عدم

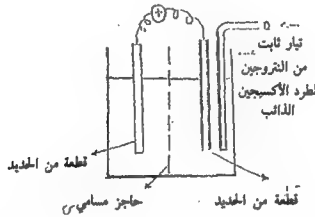
مرور تيار كهربي بين قطعتي الحديد كما يدل أيضاً على أن قطعتي الحديد عند نفس الجهد الكهربي بدليل عدم انحراف مؤشر الجلفانومتر وعدم مرور أي تيار كهربي . أما إذا دفع الآن تيار من التتروجين لطرد الأكسجين الذائب فإننا نجد أن مؤشر الجلفانومتر يأخذ هذه المرة في الانحراف دليل على مرور تيار كهربي وبدل كذلك على وجود قوة دافعة كهربية بين قطعتي الحديد وتحليل المحلول في القسمين نجد أن القسم الفقير في الأكسجين هو الأنود ويحدث عنده تآكل الحديد أما القسم الغني بالأكسجين فيكون هو الكاثود ويكون التفاعل على سطح الحديد هو امتصاص للأكسجين حسب المعادلات التالية :



عند الأنود



عند الكاثود



على أن يمكن لنا الوصول إلى نفس النتائج السابقة وذلك بتطبيق معادلة نرنست على قطعة من الحديد جزء منها معرض لكميات وافرة من الأكسجين والجزء الآخر معرض لكميات محدودة من الأكسجين ومن قبيل التبسيط سنأخذ في الاعتبار قطعة من الحديد عليها قطرة من محلول اليكتروليتي كما هو مبين بالرسم . ويلاحظ أن قطرة اليكتروليت تتخذ

تقريباً شكل نصف كرة، وتبعاً لذلك تكون مختلفة السمك من موضع إلى موضع آخر وكتيجة لذلك فإن معدل انتشار الأكسجين من الجور المحيط سوف يختلف من موضع إلى موضع آخر وذلك لاختلاف سمك الطبقة المقاومة للانتشار (طبقة الأليكتروليت) وكتيجة لذلك نجد أن المناطق القريبة من محيط القطرة غنية بالأكسجين بينما المناطق القريبة من مركز القطرة فقيرة من الأكسجين ولذلك يقال أن قطعة الحديد هذه بوجود قطرة الأليكتروليت عليها معرضة لحالة من التهوية، أي أن هناك مناطق سوف تكون غنية بالأكسجين وأخرى فقيرة في الأكسجين. ومن ناحية أخرى فإن من المعروف أنه عندما تتعرض قطعة من فلز ما إلى فعل اليكتروليت فإنها سوف تكتسب جهداً كهرياً يتوقف على تركيز الأليكتروليت ونوع الفل ولما كان الأليكتروليت واحد هذه المرة والاختلاف الوحيد من تركيز الأكسجين فإن الجهد يمكن التعبير عنه بالمعادلات التالية:

$$e = e_0 - \frac{RT}{ZF} \ln a_{O_2} \dots\dots\dots (1)$$

أو:

$$e = e_0 - \frac{RT}{ZF} \ln P_{O_2} \dots\dots\dots (2)$$

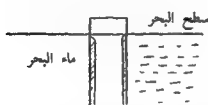
ومن كلتا العلاقتين السابقتين يتضح أنه كلما زادت نشاطية أو ضغط الأكسجين الذائب كلما أصبح جهد القطب أكثر سالبة (more negative)، ويتبع ذلك أنه إذا كان هناك لأي سبب من الأسباب (كما أوضحنا أعلاه) موضع على الفلز يسهل فيه الحصول على الأكسجين بكميات أكبر فإن هذا الموضع يصبح أكثر سالبة (أي أكثر نبلاً) عن تلك المواضع التي يكون الحصول على الأكسجين عندها أصعب وفي حالة تآكل الحديد بواسطة قطرة من محلول متعادل لملح الطعام (ليس بالحامضي أو القلوي) يبين الرسم أعلاه تكون ثغرة في قطعة الحديد في مركز القطرة كما هو واضح من الرسم السابق.

والسبب في ذلك أن الأكسجين يستهلك بواسطة العديد من التفاعلات المهبطة وتعويض الأكسجين المفقود مرة أخرى إلى مجال التفاعل يعوقه تواجد القطرة نفسها، أما الفلز المجاور للقطرة فنجد أنه في تلامس مباشر مع محلول غني بالأكسجين ومن ثم نجد أن هناك اختلاف في نسبة الأكسجين من المحيط إلى مركز القطرة مما يتسبب في أن الفلز في المركز يكون موجياً أكثر مما يجعله يتصرف كمصعد وذوبان على صورة أيونات حديدوز التي تأخذ في الإنتشار بالحمل (تيار الحمل) والإنتشار الطبيعي والهجرة الأيونية في اتجاه المحيط المهبطي للقطرة مما يؤدي إلى ترسيبه على صورة أكسيد الحديدك المتسمى وذلك عن طريق التفاعل مع الأكسجين والزيادة من أيونات الأيدروكسيد المتواجد عند المحيط والنتائج من التفاعل المهبطي الذي يمكن تمثيله بالمعادلة التالية:



وتقع عملية الترسيب هذه على شكل بقعة تتخذ موضع متوسط بين المساحة المصعدية والمساحات المهبطة مما يعين أكثر وصول الأكسجين إلى المركز ويؤدي ذلك إلى أن هذا المركز يصبح موجياً أكثر ويتعرض إلى مزيد من التآكل كما أوضحنا سلفاً.

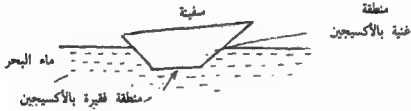
ويجب أن يكون مفهوماً أن ليس هناك تعارض على الإطلاق بين مبدأ التهوية المختلفة وبين القول السائد من أن معدل التآكل يزداد كلما زادت نسبة الأكسجين.



ولنأخذ مثال آخر للتهوية المختلفة يمثل منشأ حديدي مغمور في ماء الأنود فيها هو الجزء السفلي من المنشأ الذي يأخذ في التآكل أسرع من الجزء العلوي الذي يميل جهده لأن يكون مهبطياً (سالباً) وبالتدرج يتم استهلاك الأكسجين في المناطق السفلى وينعدم وجوده

وبالتالي نجد أن المصعد يأخذ في الارتفاع وعلى ذلك سوف تتوزع القطبية (المصعدية، المهبطية) من أسفل إلى أعلى تدريجياً. ويتبع ذلك تحرك التآكل من أسفل إلى أعلى. ويلاحظ أن القاعدة التي تتولد نتيجة للتفاعل القاعدي عند سطح الماء تستطيع أن تحطم أي طبقة شحمية تكون ملتصقة بـ سطح الفلز، وبالتالي تؤدي إلى ابتلاك الفلز بالآليكتروليت أعلى من سطح الماء مما يجعل عند سطح الماء يتصرف كمصعد ويتآكل ونظراً لأن الصدا مسامي في حالة الحديد فإنه لن يستطيع أن يوقف لا التفاعل المصعدي ولا التفاعل المهبطي.

أما المثال الثالث لحالة التهوية المختلفة فيمكن تمثيله بالرسم التالي:

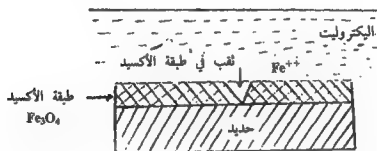


فنجده أنه تنشأ خلية كهربية نتيجة اختلاف التهوية بين قاع السفينة وجسم السفينة وذلك بسبب الطحالب النامية على سطح السفينة والتي تستهلك الأكسجين الذائب وبذلك يكون قاع السفينة منطقة فقيرة في الأكسجين وذلك إذا ما قورنت بجسم السفينة الملامس لسطح البحر وبذلك تتكون خلية كهربية بين القاع والجزء الملامس لسطح البحر وبذلك تتكون خلية كهربية بين القاع والجزء الملامس لسطح البحر وتكون النتيجة تآكل القاع.

التآكل بسبب خلايا الفلز مع الأكسيد Metal Oxide Cell :

يحدث هذا النوع من خلايا التآكل في حالة الصلب المشكل بواسطة السحب أو الدرفلة على الساخن حيث تتكون طبقة من الأكسيد على سطح

الفلز (كما هو الحال في حالة الحديد) هذه الطبقة من الأكسيد تمتاز بأنها موصل جيد للكهرباء كما أنها أكثر نبلاً من الحديد فإذا حدث لسبب من الأسباب أن تعرض الحديد للخدش عند موضع معين وتعرض هذا الموضع لفعل اليكتروليت ما فإنه، على الفور سوف تتكون خلية كهربية يكون فيها الأنود هو الجزء الظاهر من الحديد أما الكاثود فهو طبقة الأكسيد الموجودة حول الحديد الظاهر ويندوب الحديد العاري حسب تفاعل الخلية المبينة أدناه وقد ينتهي الأمر إلى حدوث حفرة أو ثقب في منطقة الحديد كما هو مبين بالرسم .



مناطق فقيرة بالأكسجين



مناطق غنية بالأكسجين

ويلاحظ أنه إذا كان الماء ساكن فإن الصدأ المتكون سوف يسد في النهاية الثقب وقد يوقف التآكل وذلك إذا كان قد ترسب بطريقة تعوق وصول الأكسجين كما أنه قد يؤدي إلى استمرار التآكل وذلك إذا كانت طبقة الأكسيد قد ترسبت بطريقة مسامية . ومن ناحية أخرى إذا كان الماء جاري فإنه في هذه الحالة سوف يحمل معه الأليدروكسيد المتكون ويعرض مزيد من الفلز لفعل الاليكتروليت مما يؤدي إلى تكون ثغرة أو حفرة في جسم الفلز تقلل من صفاته الميكانيكية وتضر بخواصه الهندسية كما هو مبين بالرسم .

البيكروليت جاري

٤ - التآكل الحادث بواسطة خلايا فرق الجهود :

يحدث هذا النوع عندما تكون قطعة من الفلز مجهد في مكان ما بدرجة أعلى من مكان آخر على نفس القطعة . فإذا تعرضت هذه القطعة لفعل اليكتروليت ما فإنه تنشأ على الفور خلية كهربية يكون فيها الأنود هو الجزء الأكثر إجهاداً وسبب ذلك أن الجزء الأكثر إجهاداً يكون أعلى في محتواه الطاقى من الجزء الأقل إجهاداً ويتبع ذلك أن يكون أكثر نشاطاً ومن ثم يكون أكثر استعداداً للذوبان عن الجزء الأقل إجهاداً ونتيجة لذلك تجد أن المنطقة الأقل إجهاداً تتصرف كمهبط بينما تتصرف المنطقة الأكثر إجهاداً كمصعد ويمكن توضيح ذلك بالرسم التالي :



ويحدث التفاعل على الوجه التالي :



عند المصعد

كما يحدث أي من التفاعلين التاليين عند المهبط وذلك حسب ما إذا كان الوسط حمضياً أم قلوياً :



وبما سبق نجد أنه من الضروري عند تنفيذ أي منشأ فلزي قد يتعرض لفعل اليكتروليت فلا بد من تخليص هذا الفلز من الاجهادات الكامنة فيه وذلك عن طريق إجراء عملية تخمير له Annealing وذلك عن طريق تسخين الفلز عند درجة حرارة عالية لمدة طويلة من الزمن تسمح له بالتخلص من الاجهادات الداخلية وتعطيه الفرصة لتصليح العيوب التي قد تكون موجودة في بنائه الشبكي والبللوري .

٥ - التآكل الحادث نتيجة فرق تركيز الأملاح :

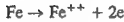
ويحدث هذا النوع من التآكل في المنشآت المدفونة مثل الأنابيب الخاصة بتغذية المياه فنجد أن هذه الأنابيب تتقل من أراضي تختلف في طبيعتها فنجد أن هناك أجزاء تحتوي على نسبة عالية من الأملاح ، وأجزاء أخرى تحتوي على نسبة منخفضة من الأملاح وبالتالي تعمل كخلية تركيز يتولد نتيجة لها التيار الكهربي ويجعل مناطق من هذه الأنبوبة تعمل كمصعد والأخرى تعمل كمهبط ويتبع ذلك تآكل المناطق المصعدية كما هو مبين بالرسم :



٦ - التآكل نتيجة للتيارات الشاردة Stray Corrosion Current :

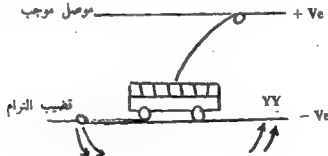
عند $XX - XX$

يحدث التفاعل التالي :



عند $YY - YY$

يحدث أي من التفاعلين التاليين :



يحدث هذا النوع من التآكل عندما تسرب ماسورة مدفونة بالتربة جزء من التيار المار خلال قضيب الترام إلى التربة فإذا تصادف وجود جسم معدني موجود في التربة مثل خط أنابيب للمياه أو الغاز أو كابل تليفون فإنه سوف يتعرض للتآكل نتيجة التيارات الشاردة عند الأماكن XX و \bar{XX} ولا يحدث التآكل في الأماكن التي يدخل فيها التيار YY , \bar{YY} ويكون التفاعل عند هذه المواضع هو تصاعد الايدروجين أو امتصاص الأكسجين .

٧ - التآكل الجوي : Atmospheric Corrosion :

تعتمد درجة تآكل الفلز على نوع الجو الموجود به الفلز ويمكن تقسيم الأجواء من حيث الشوائب الموجودة إلى الأقسام التالية :-

١ - الجو الصناعي : يكون الهواء محملاً بغازات مثل كبريتيد الايدروجين ، الشادر ، أكاسيد التروجين ثاني أكسيد الكربون ، بخار الماء .

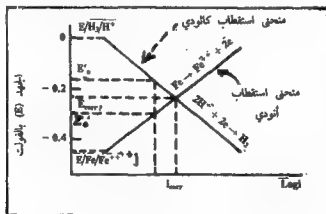
٢ - الجو البحري : يكون الهواء محملاً برذاذ من كلوريد الصوديوم وبخار الماء .

٣ - المناخ الريفى والمناخ الصحراوي : حيث يكون الجو خالياً من الشوائب الأكلة .

ويظهر التآكل الجوي بدرجة كبيرة في الأجواء الصناعية والأجواء البحرية ويقل كثيراً في الأجواء الريفية ويحدث التآكل للفلزات عندما يتكثف بخار الماء على سطح الفلز وتتكون قطرات من الماء تذيب الغازات الموجودة في الجو . والتآكل الجوي قد يكون تآكلاً مباشراً ناتج من تفاعل الأحماض التي تكوّن من ذوبان الغازات ، والماء . وقد يكون التفاعل نتيجة تكون خلايا كهربية من الأنواع الأربعة التي سبق ذكرها وأحياناً يكون التآكل الجوي بسبب التآكل المباشر وأيضاً بسبب تكون خلايا كهربية .

رابعاً : تقدير معدل التآكل باستخدام منحنيات الاستقطاب :
 عندما يحدث تآكل كهروكيميائي فإن التيار الكهربي ينتقل بين الأنود والكاثود يتسبب في حدوث تغير في قيمة جهود الأقطاب . وهذا التغير في قيمة كل من الجهد القطبي للأنود والجهد القطبي للكاثود يسمى بالاستقطاب ، وهذا الاستقطاب يؤثر في قيمة معدل التآكل . . وبالتالي فإن جهد الاتزان يسمى بجهد التآكل ويمكن قياس التيار المناظر لهذا الجهد ويسمى أيضاً بتيار التآكل .

ويمكن تحديد معدل التآكل من تيار التآكل بالاستعانة بقوانين فراداي .
 أما قياس تيار التآكل بطريقة مباشرة فإنه أمراً غير ممكن ، ويرجع السبب في ذلك أن تيار التآكل ينتقل بين العديد من المساحات الأنودية والعديد من المساحات الكاثودية على نفس القطعة الفلزية ، وعليه فإن تيار التآكل يقاس بطريقة غير مباشرة . ويتم ذلك عن طريق تقوية العملية الأنودية أو الكاثودية على سطح الفلز المتآكل ، وذلك بالاستعانة بقطب خامل مرتبط بدائرة كهربية خارجية . فمثلاً إذا أردنا أن نجعل المتصرف الغالب للينة الفلزية المأخوذة تحت الاختبار هو المتصرف كأنود فإننا نغير من جهدها (بالإستعانة بالدائرة الكهربية الخارجية) بحيث تتصرف كذلك في أن يقوم القطب الخامل بدور الكاثود . وبهذه الطريقة نحصل على منحنى الاستقطاب الأنودي . وإذا ما أجرينا عكس التصرف السابق نحصل على منحنى الاستقطاب الكاثودي .

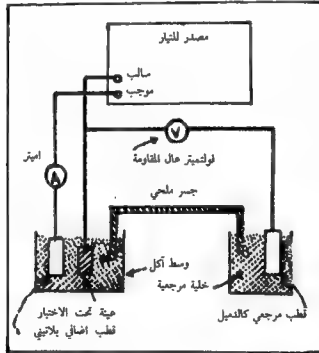


شكل (١) الاستقطاب لفلز الحديد في محلول حامض .

وإذا أمعنا النظر في الشكل رقم (١) نجد أن كل ما هو مطلوب لتحديد قيمة تيار التآكل هو تحديد جهد التآكل إضافة إلى منحى الاستقطاب الأنودي أو منحى الاستقطاب الكاثودي . ومن ثم فإنه يمكن تلخيص ما هو مطلوب لتحديد معدل التآكل بأنه قياس وتحديد منحى الاستقطاب الأنودي ومنحى الاستقطاب الكاثودي للفلز . أما الأجهزة المرادة لاجراء ذلك فنجدها موضحة بالشكل رقم (٢) . ولنفرض الآن أن المجموعة المأخوذة عطاءً للدراسة هي عملية تآكل فلز الحديد في حامض الهيدروكلوريك وكما هو مبين بالشكل رقم (١) . وإذا ما أخذنا قطعة الحديد التي تتآكل بحرية في حامض الهيدروكلوريك والتي سبق الإشارة إليها وتم ربطها بالدائرة الكهربائية وكما هو مبين بالشكل رقم (٢) وتم جعل جهدها مساوياً لـ ٨ وفولت بدلاً من جهد التآكل الخاص بها وهو يساوي - ٢ وفولت فإن هناك تياراً كهربياً سوف يسري بينها وبين القطب الحامل الخارجي وسوف يمثّل هذا التيار الكهربائي ذلك التيار الذي يمكن أن يسري بين المواقع الأنودية وتلك الكاثودية على سطح الفلز إذا كان جهدها التآكل بها يساوي - ٨ وفولت طالما أن الوسط لم يتغير . ويمكن قياس هذا التيار وبتكرار التجربة مع تطبيق جهد مقداره - ٧٥ وفولت وقياس التيار وتكرار التجربة على مدى كبير فإنه يمكن الحصول على منحنيات الاستقطاب وكما هو مبين بالشكل رقم (٣) . وفي هذا الشكل يمثل المنحني (AB) منحى الاستقطاب الكاثودي المقاس كما يمثل المنحني (CD) منحى الاستقطاب الأنودي المقاس . إلا أنه من المهم الإشارة أنه عند أي جهد يقارب جهد التآكل فالعينة المأخوذة تحت الاختبار تملك كل من المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية على سطحها . ومن ثم يكون المنحني المقاس هو اتحاد بين المنحني الأنودي الحقيقي والمنحني الكاثودي الحقيقي . أي أن التيار المقاس عند النقط ، (x) يمثل الفرق الجبري بين التيار الكاثودي الذي تمثله النقطة (Y) والتيار الأنودي والذي تمثله النقطة (Z) وقد عيّل المقياس الوغاريتمى إلى جعل هذا الفرق غير واضحاً بدرجة كافية . وكما هو

متوقع فإننا يمكن أن نرى أنه عند جهد التآكل فإنه لا يوجد أي تيار يسري في القطب الخارجي وفي هذه الحالة فإن هذا القطب لن يلعب أي دور . وكلما نحررنا بعيداً عن قيمة جهد التآكل فإن المنحنى المقاس يناظر منحني الاستقطاب الأنودي ومنحنى الاستقطاب الكاثودي الحقيقيين منفصلين .

وفي المثال السابق تم تحديد كلا من منحنى الاستقطاب الأنودي والكاثودي إلا أنه غالباً ما نحتاج إلى أحدهما فقط . وفي هذه الحالة نبدأ من الجهد السالب ونتجه إلى جهد التآكل وعملياً نبدأ من جهد التآكل ونتجه في الاتجاه الأنودي أو الاتجاه الكاثودي . وهناك طريقة أخرى وهي اما تغيير الجهد ثم قياس التيار (وكما فعلنا في الأمثلة الموضحة أعلاه) أو تغيير التيار وقياس مقدار الجهد .

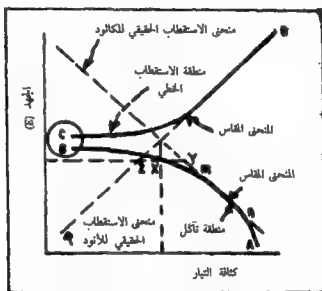


شكل (٢) : دائرة قياس الاستقطاب

حساب معدل التآكل :

منحنيات الاستقطاب التي يتم تحديدها تجريبياً كالمنحنى (AB) والمنحنى

(CD) في الشكل رقم (٣) يمكن استخدامها في تحديد معدل التآكل للفولاذ الذي يتآكل حراً (يقصد بالتآكل الحر أي التآكل دون تطبيق معجل لعملية التآكل أو معوق لها) . وهناك طريقتان لاجراء ذلك الأولى تسمى امتداد تاغل (Tafel Extrapolation) والأخرى تسمى الاستقطاب الخطي (Linear Polarization) .



شكل (٣) : منحنيات الاستقطاب المقاسة والحقيقية

وأساس طريقة امتداد تاغل أنه بعيداً عن منطقة جهد التآكل فإن المنحنيات التي يتم الحصول عليها مخبرياً تنبسط فوق منحنيات الاستقطاب الحقيقية . وكما هو مبين بالشكل رقم (٣) ويكون الميل في المنطقة (mn) ثابتاً . وهذه المنطقة من المنحنى تسمى منطقة تاغل ، أما الميل فيسمى ميل تاغل . فإذا مد الآن الخط المستقيم الممثل لمنطقة تاغل حتى يلاقي خط جهد التآكل فإن قيمة تيار التآكل (i_{corr}) يتم تحديدها . وعادة يستخدم منحني الاستقطاب الكاثودي لاجراء ذلك . ويمكن تحويل قيمة تيار التآكل إلى معدل التآكل باستخدام المعادلة التالية :

حيث :

$$R_{mpy} = \frac{P}{0.13ie}$$

R^{mpy} = هو معدل التآكل معبراً عنه بمقدار النقص في السمك بالمللي بوصة في السنة (المللي بوصة = ٠,٠٠١ من البوصة) .
 i = هي كثافة تيار التآكل بالميكرو أمبير / سم² .
 e = هي الوزن المكافئ للفلز مقدراً بالجرامات .
 p = كثافة الفلز بالجرام / سم³ .

وتتميز هذه الطريقة بسرعتها (فهي تحتاج إلى أقل من ساعة واحدة) كذلك فإنها في أغلب الحالات تكون دقيقة . إلا أنها تكون صعبة عندما تستخدم في الحالات التي يحدث فيها أكثر من تفاعل اختزالي واحد عند الكاثود أو عندما يكون استقطاب التركيز ذو قيمة عالية . فكلما القيدان السابقين يجعل منطقة تافل على منحنى الاستقطاب غير واضحة ، وبالتالي يصعب إجراء امتداد تافل . وكلتا الصعوبتين السابقتين يمكن التغلب عليهما باستخدام طريقة الاستقطاب الخطي .

وفي هذه الحالة نكون معنيين بالوضع الذي يتواجد عندما يتم تطبيق تيار كهربي خارجي بحيث يتم تحريك الجهد القطبي قدرأ محدوداً عن الجهد الذي يتواجد عندما يحدث التآكل حرأ . وهذه المساحة نجدها محاطة بدائرة في الشكل رقم (٣) . ونجدها بصورة أكثر وضوحأ في المنحنى المعين بالشكل رقم (٤) .

ومن الشكل رقم (٤) يتضح أن الميل للمنحنى الذي يربط الجهد مع التيار السابق يكون مقدارأ ثابتأ في مدى صغير من حيود الجهد (في حدود عشرة مللي فولت) عن جهد التآكل . وهذا الميل والذي يساوي (E/I) له وحدات المقاومة وهذا هو السبب في أن هذه الطريقة تسمى أحيانأ استقطاب المقاومة . وفي الشكل رقم (٤) تم توضيح المنحنى الكاثودي ولكن المنحنى الأنودي يبين خواص خطيه أيضاً .

ولقد تم تحديد مدى ارتباط معدل التآكل والميل (E/I) لاستقطاب

المقاومة نظرياً وعملياً ووجد أن معدل التآكل الحر يرتبط بهذا الميل وفقاً
والعلاقة التالية :

$$I_{corr} = \quad (1)$$

حيث :

$B_a =$ هي ميل تافل لمنحنى الاستقطاب الأنودي .

$B_c =$ هي ميل تافل لمنحنى الاستقطاب الكاثودي .

وهذين الميلين يمكن تحديدهما تجريبياً .

والأجهزة التجارية التي تستخدم في تحديد الاستقطاب الخطي متوافرة
وتلقى تطبيقات عديدة في قياس معدل التآكل في المنشآت الفلزية المقامة
بالفعل في المصانع . أما هذه الأجهزة واستخداماتها فسوف نفرد له مقال آخر
منفصل .

السلبية تعتمد على الوسط المحيط :

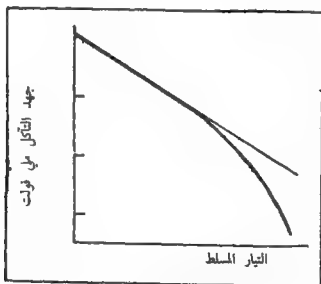
يقال لفلز ما أنه يملك صفة السلبية أو اختصاراً أنه فلز سلبي في وسط
ما عندما يتآكل بمعدل أقل بكثير من المعدل المتوقع له للتآكل في هذا الوسط
وفقاً والمعلومات الثرموديناميكية الخاصة به . وعادة يمكن جعل الفلز يتآكل
بمعدل أكبر (أي نقله من الصورة السلبية إلى الصورة النشطة) وذلك عن
طريق تغيير الظروف في الوسط المحيط به . وعادة تكفي بعض التغيرات
البسيطة لتحقيق ذلك .

ومن أمثلة الفلزات التي تملك صفة السلبية كل من : الحديد والكروم
والتيتانيوم والنيكل والسبائك التي تشمل أي من هذه الفلزات أو بعضها أما
صفة السلبية فهي ترتبط عادة بالأساط المؤكدة (أي التي تملك جهد كهربي
عال) ويتكوين طبقة رقيقة واقية من أكسيد الفلز على سطحه . أما سلبية فلز

الحديد في محاليل حامض النيتريك المركز فلقد تعرضت للدراسة لمئات السنين . ويرجع السبب في ذلك أن فلز الحديد من المواد الشائعة الاستخدام في المنشآت ، إضافة إلى أن الفلز عندما يتصرف بطريقة سلبية فإن معدل تأكله وهو على هذه الصورة يبلغ واحد من الألف أو أحياناً واحد من المليون من قيمة معدل التآكل له عندما يتصرف بطريقة نشطة . وكنتيجة لما تقدم فإنه إذا كان من الممكن تأهيب صفة السلبية في الفلز عند اللزوم فإنه يكون لدينا طريقة فعالة للتصدي لعملية التآكل .

وقبل التعمدي في دراسة السمات النظرية والعملية لصفة السلبية فلعلنا يكون من المفيد التعرض لبعض سوء الفهم الخاص بهذه الصفة . وأهمها أن الفلز الذي يملك صفة السلبية في وسط ما فإنه ليس من الضروري بأن يكون مأكلاً لها في وسط آخر ، وأنه وعلى الرغم من اكتساب الفلز لصفة السلبية إلا أنه يكون مستمراً في عملية التآكل ولكن بمعدل صغير للغاية .

ومما تقدم يتضح أن السلبية لا تماثل التغطيات وذلك على الرغم أنه في



شكل (٤) الاستقطاب الخطي

معظم التطبيقات العملية تبدو كذلك . وهذه النقطة تكون ذات مغذي خاص بالنسبة لما يسمى بالمعالجات السلبية وهذه المعالجات تجري عادة للفولاذ غير القابل للصدأ . وهي تشمل غمر الفولاذ في محلول مؤكسد مثل محلول حامض النيتريك لفترة زمنية في حدود نصف ساعة . ويكون السبب الأساسي لهذه المعالجة (كما يعتقد عادة) ليس تكوين غشاء رقيق واقٍ ولكن تنظيف سطح الفولاذ بإزالة التداخلات المتواجدة على سطحه وكذلك جسيمات الحديد . . . الخ والتي قد تؤثر كمراكز نشطة للتآكل أثناء خدمة المنشأ في المستقبل .

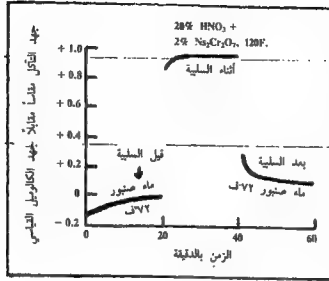
أما غشاء السلبية الذي يتواجد على سطح الفولاذ عندما يغمر في محلول حامض النيتريك فليس من الضروري أن يتواجد عندما ينقل هذا الفولاذ إلى وسط آخر (شكل رقم ٥) . وعلى ذلك تكون المعالجات السلبية مفيدة فقط في كونها تخلق على سطح الفلز ظروفاً من النظافة تجعل الفولاذ سهل الانقياد لاكتساب صفة السلبية في المستقبل أثناء خدمته . على أن الأمر في النهاية يتوقف على عما إذا كان الفلز قد تم الوصول به إلى حالة السلبية أم لا . وعلى الرغم من ذلك فإن سطح الفولاذ غير القابل للصدأ التنظيف سوف يتمكن من اكتساب نفسه صفة السلبية في الهواء وذلك بغض النظر عن عما إذا كان قد تلقى هذه المعالجات السلبية أم لا .

أما ميكانيكية اكتساب الفلز لصفة السلبية فلا زالت غير مفهومة بصورة جيدة ولكن النظر إليها على أنها غشاء رقيق (في حدود ٣٠ أنجستروم من حيث السمك) يتكون على سطح الفلز يجعلها أقرب إلى التصور والفهم . وأما نتائج السلبية فإنه يمكن قياسها . وتفيد تلك القياسات في تقييم أداء السبائك المختلفة بل واستحداث سبائك جديدة . (ذلك أن نمو وتطور تفاعلات التآكل تعتمد على الاستقطاب الحادث لكل من الأنود والكاثود) . ولما كانت السلبية هي صفة أنودية لذلك نرى أنها بالتالي تعبر عن نفسها على

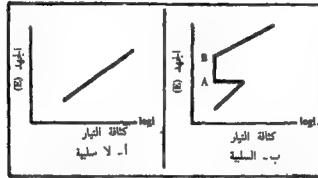
منحنى الاستقطاب الأنودي . ولكن الوصول إلى صفة السلبية يعتمد أيضاً على التفاعل الكاثودي .

والفلز الذي لا يملك صفة السلبية في وسط ما فإن منحنى الاستقطاب الأنودي له يتخذ الشكل المبين بالشكل رقم (٦ - أ) . أما إذا كان الفلز يملك صفة السلبية في هذا الوسط فإن منحنى الاستقطاب الأنودي الخاص به يتخذ الشكل المبين بالشكل رقم (٦ - ب) وفي هذا المنحنى يمكن رؤية مدى الجهد (AB) والذي يكون فيه الأنود على درجة عالية من الاستقطاب وهذا المدى يسمى بمدى السلبية . أما إذا عدنا الآن للحالة التي لا يملك فيها الفلز صفة السلبية (شكل رقم ١١) فإننا سوف نعيد تأكيد ما سبق ذكره . وهو أن تيار التآكل وبالتالي معدل حدوث التآكل يعتمد على التأثير المشترك لكل من منحنى الاستقطاب الأنودي والكاثودي معاً .

أما الشكل رقم (٧ - أ) فإنه يوضح نفس منحنى الاستقطاب الأنودي المبين في الشكل رقم (٦ - أ) ولكن تم إضافة إليه منحنيات استقطاب تمثل ثلاثة درجات مختلفة من الاستقطاب ومن هذا الشكل يتضح أن درجة الاستقطاب الحادثة على الكاثود تحدد تيار التآكل وبالتالي معدل التآكل . والآن دعنا ندرس تأثير منحنيات الاستقطاب الكاثودية السابقة مع منحنى الاستقطاب الأنودي لفلز يملك صفة السلبية وكما هو مبين بالشكل رقم (٧ - ب) . ومن هذا الشكل يمكن أن نرى وبوضوح أن قيمة تيار التآكل (وبالتالي معدل حدوث التآكل) تعتمد إلى حد كبير على شكل وموضع منحنى الاستقطاب الكاثودي . فمثلاً في الحالة رقم (١) نجد . . أن التآكل نشط وأن معدل حدوثه يمثل تيار التآكل (Icorr) أي أن هذا الوضع يمثل الوضع رقم (١) في الشكل رقم (٧ - أ) . أما الحالة رقم (٣) فهي تمثل معدل صغير جداً للتآكل حيث تكون المادة في الصورة السلبية .



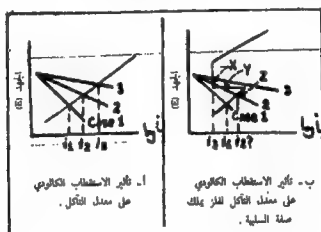
شكل (٥) : الجهد للفولاذ من النوع 304



شكل (٦) : السلية تغير من منحى الاستقطاب الأنودي

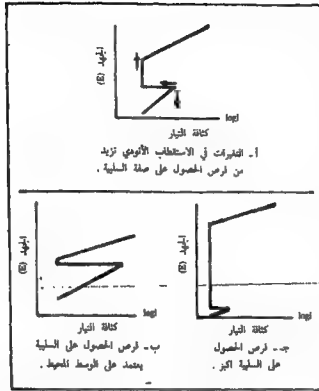
أما الحالة رقم (٢) في الشكل رقم (٧ - ب) فهي أكثر تعقيداً حيث يتقاطع كل من منحى الاستقطاب الأنودي ومنحى الاستقطاب الكاثودي مع بعضها البعض في ثلاث نقاط مختلفة هي (z, y, x) . وفي هذه الحالة يمكن أن يكون معدل التآكل صغيراً جداً وكما تمثل النقطة (x) ويمكن أن يكون

كبيراً جداً وكما تمثله النقطة (X). وهذه هي إحدى سيئات تلك الفلزات التي تملك صفة السلبية . إذ أن هذه الفلزات يمكن أن تتآكل بطريقة عنيفة كنتيجة لحدوث تغير ضئيل في الظروف المحيطة بها . فعلى سبيل المثال فلز الحديد والذي يتصرف بطريقة سلبية في وجود حامض النيتريك يمكن أن يتآكل بقسوة إذا ما تمّ خدشه بواسطة مجس ما (فإنه كنتيجة لذلك يتحرك من الموضع الممثل بالنقطة (x) إلى الموضع الممثل بالنقطة (z) في الشكل رقم (٧ - ب) .



شكل (٧) : الاستقطاب والسلبية تؤثر على قيمة تيار التآكل

وعلى ضوء ما تقدم فإن الحالة رقم ٢ في الشكل رقم (٧ - ب) هي حالة غير مرغوب فيها . أما الحالة رقم (٣) فهي تمثل الحالة المفضلة ؛ أما الحالة رقم (١) فهي تمثل معدل عالٍ للتآكل ولكنه معدل متوقع . وعلى ذلك تكون السبائك المثالية كمعادل للإنشاء والتشييد هي تلك السبائك التي تزيد من فرص تواجد الحالة رقم (٣) . ومثل هذه الحالة يمكن الحصول عليها أيضاً وذلك بالتحكم في معدل استقطاب الكاثود أو بالتأكد من أن التفاعل الكاثودي يحدث غير منحنى استقطاب يتقاطع مع منحنى الاستقطاب الأنودي في المدى السليم وأن يتفادى القمة النشطة .



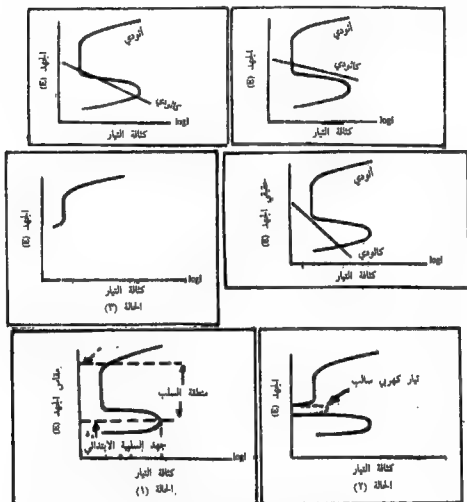
شكل (٨) : مدى الاستقطاب يؤثر على فرص الحصول على السلبية في الأوساط المختلفة

وهناك طريقة أخرى بديلة وربما تكون أكثر مرونة وهي تتمثل في زيادة فرص حدوث صفة السلبية وبالتالي تغيير شكل منحنى الاستقطاب الأنودي .

فبإعادة النظر إلى الشكل رقم (٧ - ب) فإننا يمكن أن نرى أنه لتفاعل كاثودي ما فإن فرص الوصول إلى حالة السلبية يمكن تحسينها كما هو مبين بالشكل رقم (٨) . وهذه التغيرات يمكن إجراؤها بإضافة عناصر للسبك مع الفلز الأصلي بكميات محددة ونوعيات معينة .

ويمكن لنا قياس منحنى الاستقطاب الأنودي للفلز تجريبياً وكما سبق توضيحه بالشكل رقم (٣) . أما لنتائج التغيرات التي تناولناها أعلاه فهي مبينة بالشكل رقم (٩) ومن هذا الشكل يمكن رؤية أن ما تم قياسه هو اتحاد بين كل من منحنى الاستقطاب الأنودي والكاثودي معاً . ويعد منحنى

الاستقطاب بالأنودي وبصورة عامة (إلا أنه ليس دائماً كذلك) مؤشر جيد للتصرفات الأنودية للفلز . أما البنود والتي تم مناقشتها على منحنى الاستقطاب الأنودي فنجدها موضحة بالحالة رقم (١) من الشكل رقم (٩) . ولعله من المفيد الآن الانتقال إلى كيفية قياس وتحديد منحنى الاستقطاب الأنودي .



شكل (٩) : مقارنة بين الاستقطاب الأنودي المقاس والاستقطاب الأنودي المتبقى

مثبت الجهد The Potentiostat :

يولد الفلز الذي يتآكل حراً جهداً بينه وبين المحلول الذي يحتوي

ايوناته . وباستخدام دائرة خارجية فإننا يمكن أن نغير من قيمة هذا الجهد وبالتالي تغير من معدل حدوث التآكل . أما مثبت الجهد فهو عبارة عن جهاز يستخدم في الدائرة الكهربائية الخارجية ليفرض جهداً كهربياً ثابتاً أو ليغير من الجهد الكهربائي الموجود على الفلز في الاتجاه المطلوب . ويوجد في شكل رقم (١٠) رسم تخطيطي له . أيضاً فإن مثبت الجهد يستطيع القيام بمهام أخرى ولكن أكثرها شيوعاً هو تحديد منحني الاستقطاب الأنودي للفلزات . ويمكن تحديد منحني الاستقطاب الأنودي باستخدام مثبت الجهد على النحو التالي :

١ - ينظف الفلز ثم يوضع في خلية الاستقطاب (مثل تلك المحددة في المواصفات القياسية الأمريكية رقم ASTM C5 - 69) .

٢ - يترك الفلز كي يصل إلى حالة التآكل العادي الحر وقد يتطلب ذلك عدة دقائق أو بضع ساعات .

٣ - يتم تغير جهد الفلز باستخدام الدائرة الكهربائية الخارجية في الاتجاه النبيل (الموجب) بمعدل ٥٠ مللي فولت ويترك عند كل قيمة من قيم الجهد الجهد لفترة زمنية كافية للوصول إلى وضع توازن جديد وعادة يتطلب ذلك فترة زمنية مقدارها ٥ دقائق .

٤ - يقاس التيار المار في الدائرة الخارجية .

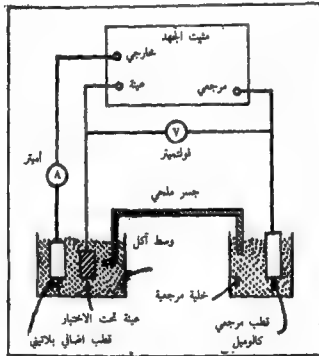
٥ - تكرر الخطوتين ٣ ، ٤ حتى يتم تغطية مدى الجهد المطلوب تغطيته .

وهناك طريقة بديلة أخرى وهي تلخص في تغيير الجهد ببطء وبصفة مستمرة (عادة ١ فولت ساعة) في الاتجاه النبيل مع رصد قيم التيار المقابل لكل حالة بصفة دورية أو بصفة مستمرة . أما الطريقة المرحلية التي سبق الإشارة إليها فتسمى طريقة تثبيت الجهد الساكن . . (Potentiostatic method) بينما تسمى الطريقة الثانية والتي تتم فيها تغيير الجهد بصورة مستمرة بالطريقة الديناميكية . . (Potentiodynamic) .

وأحياناً يتم الحصول على جزء من منحى الاستقطاب الكاثودي أي أن الاختيار يتم أجرأه بداية من جهد كهربي أكثر سالبة من جهد التآكل . ومن الطبيعي أن يتوقف شكل منحى الاستقطاب الكاثودي على ظروف اجراء الاختبار وبصفة خاصة على معدل تغيير الجهد الكهربي .

أما مثبت الجهد من ذلك النوع الذي يستخدم في قياسات معدل التآكل فإنه يتكلف من ٢٠٠٠ - ٤٠٠٠ دولار أمريكي . وأما تكاليف الأجهزة الإضافية الأخرى (مثل الفولتميتر والمحولات اللوغاريتمية - والمسجلات $x - y$... الخ) . فإنها يمكن أن تزيد التكاليف إلى خمسة أضعاف التكاليف التي سبق الإشارة إليها .

ومثل هذه التحسينات والاضافات وتلك البيانات المبينة شكل رقم (٩) يمكن الحصول عليها باستخدام مثبت الجهد وعدد محدود من الأجهزة الإضافية .



شكل (١٠) : قياس الاستقطاب باستخدام مثبت الجهد

خامساً : قياس التآكل في الوحدات الصناعية التشغيلية :

في معظم الحالات ، لكي نقرب أكثر من تفهم عملية التآكل ، فإننا نسمح بإجرائه بمعدل محسوب ، بجانب نتائج جاهزة لدينا تمكنا من التنبؤ به .

ويكون هذا ممكناً عن طريق تفهم نتائج الاختبارات التي تجري في المعمل أو الوحدة الصناعية التشغيلية ، إضافة إلى البيانات المنشورة من قبل في الدوريات العلمية .

وقبل اختيارنا لاختبار التآكل ، يكون من المهم تحديد السبب الذي من أجله نقوم بهذا الاختبار ، لأن ذلك سيزيد من فرص انتقاءنا لأفضل الطرق المثبتة في هذا الخصوص ، وتكون من المزايا في ذات الوقت إدراكنا لتلك الاختبارات التي لسنا في حاجة إليها .

أما الأسباب الرئيسية لقيامنا باختبار قياس التآكل فيمكن تلخيصها فيما يلي : -

(أ) التوصل إلى التآكل المنذر بالخطر ، كذلك التآكل الذي يحدث في الوحدات الصناعية ..

(ب) تقييم المواد من حيث المؤثرات البيئية عليها والاستفادة من هذا التقييم في الاستخدامات المستقبلية لهذه المواد .

(ج-) تقييم نوعية المواد المعينة المعروفة الخواص والتي لها سلوك معروف (وهل تم إجراء المعالجات الحرارية الصحيحة لها أم لا ؟) .

(د) دراسة ميكانيكية عملية التآكل .

وتنقسم اختبارات التآكل التي تناسب المتطلبات سالفة الذكر إلى ثلاث مجموعات :-

١ - الاختبارات الخدمية (الدورية) : وهي تلك الاختبارات التي تجري على الوحدات الصناعية أثناء التشغيل العادي لها ، أو التي تجري في ذات البيئة الطبيعية المحيطة بتلك الوحدات .

٢ - الاختبارات الخدمية المحاكية : وهي تلك الاختبارات التي نحكي فيها ظروف تختلف عن ظروف الاستخدام المتوقعة . وتجري هذه الاختبارات بطرق سهلة وبسيطة ، ومثال ذلك اختبار الكأس الذي يجري في المعمل أو تلك الاختبارات التي تجري بصورة غير مباشرة كتلك التي تتم على الوحدات الصناعية التجريبية .

٣ - الاختبارات المعجلة : هي تلك الاختبارات التي ترتبط أو لا ترتبط فيها أوساط التآكل بظروف الخدمة المعنية أو ظروف الخدمة التي يعمل بها المنشأ .

أما الاختبارات المعجلة فتتقسم بدورها إلى ما يلي :-

(أ) اختبارات مراقبة الجودة :-

وغالبية هذه الاختبارات معجلة . وقد ترتبط هذه الاختبارات ارتباطاً محدوداً بالظروف التي تحيط بالمادة أثناء الخدمة ، إلا أن ميزة هذه الاختبارات أنه يكون بمقدورها في خلال عدة ساعات أو بضعة أيام اعطاء فكرة جيدة عن الظروف السطحية أو الميتالورجية والتي تكون متوقعة ، أو تلك الظروف الأخرى التي قد تعرض المادة للتهدم أثناء الخدمة بفعل التآكل .

(ب) اختبارات الانتقاء :-

ويكون من المفيد عند انتاج سبائك متطورة أو عند إجراء الاختبارات بصورة روتينية على المواد ، أن نحاط تلك المواد ببيئة مشابهة (وليس من

الضرورة أن تكون ماثلة (للبيئة المحيطة بها أثناء الخدمة المتوقعة . فمثلاً . . عند اختيار مواد التشييد والإنشاء المرشحة لصنع سيارة فإنه يمكن إجراء اختبار مدى تحملها للرطوبة المرتفعة أو للرداذ الملحي . وبالمثل . . عند إجراء الاختبار لتلك المواد التي سوف تتعرض لظروف أكسدة قوية ، فإن اختبار الانتقاء لها يكون عن طريق تعريضها لمحلول مؤكسد قوي مثل حامض النيتريك .

(جـ) دراسة ميكانيكيات أو آليات التآكل :-

الاختبارات المحاكية المعجلة . . وفي هذا النوع من الاختبارات تشابه الظروف المحيطة بالاختبار تلك الظروف المتوقعة أثناء الخدمة ، إلا أن قيم المتغيرات يتم تغييرها بهدف تقليص زمن الاختبار الذي يؤدي إلى نفس درجة ونوع التآكل الذي يمكن له أن يحدث أثناء الخدمة .

فمثلاً . . يمكن زيادة درجة الحرارة لزيادة معدل التآكل دون التأثير على صور التآكل . ولكن نتائج مثل هذه الاختبارات يكون من الصعب تفسيرها .

(أ) اختبارات النقص في الوزن :-

تعد طريقة النقص في الوزن اختبار لقياس أو لتحديد معدل التآكل ، كما أنها من أكثر الطرق شيوعاً . وتتلخص الطريقة في تنظيف شريحة من المادة المراد إجراء الاختبار عليها ، ثم وزنها قبل تعريضها للوسط الأكل ، وزنها بعد تعريضها للوسط الأكل لفترة زمنية معلومة . أما الفرق في الوزن فهو عبارة عن مقدار المادة المتأكلة عبر المساحة السطحية للعينة وخلال الفترة الزمنية المحددة .

ومن هذه البيانات يمكن تحديد معدل التآكل من المعادلة الآتية :-

$$R = \frac{KW}{ATD}$$

. حيث (R) هو معدل التآكل - أما (K) فهو مقدار ثابت - و (T) هو الزمن لأقرب جزء من المائة جزء من الساعة - و (W) هو مقدار النقص في الوزن بالمليجرام مقربة لأقرب ملليجرام (تصحيح هذه القيمة عند حدوث أي نقص في الوزن أثناء تنظيف الشريحة) - و (A) هي المساحة السطحية لأقرب واحد من مائة من السنتيمتر المربع - و (D) فهي تمثل الكثافة مقدرة بالجرام لكل سنتيمتر مكعب . .

وهناك العديد من الوحدات التي تستخدم للتعبير عن معدل التآكل (R) - وباستخدام وحدات مختلفة لكل من الزمن والمساحة السطحية ومقدار النقص في الوزن والكثافة ، فإن معدل التآكل المحسوب يمكن الحصول عليه بالعديد من الوحدات مع استخدام القيم المناسبة للثابت (K) وكما هو مبين في الجدول رقم (١) .

ويمكن لتلك الثوابت أيضاً أن تستخدم لتحويل قيم معدلات التآكل من وحدات إلى وحدات أخرى . فمثلاً . لتحويل معدل التآكل بالوحدات (X) إلى معدل التآكل بالوحدات (Y) فإننا نضرب قيمة معدل التآكل في المعامل (K_y/K_x) .

فمثلاً . لمعدل التآكل والذي مقداره 15 MPY - فإننا يمكن تحديد قيمته بالوحدات pm/sec فيكون الحل كالآتي :-

$$15 \left(\frac{2.78 \times 10^4}{3.45 \times 10^4} \right) = 12.1 \text{ pm/sec.}$$

أما معدل التآكل ، فيقاس بصورة عامة في الولايات المتحدة بالوحدات ميل / سنة ، ولتحويلها إلى الوحدات الأخرى يستعان بالجدول رقم (١) .

* العينات المستخدمة في الاختبارات وطرق تعليقها :-

لا يوجد هناك شكل أو حجم قياسي للعينات المستخدمة في اختبارات

التآكل . ولكنها على العموم يجب أن يتراوح وزنها من ١٠ إلى ٥٠ جرام .
وتفضل تلك العينات التي تكون نسبة المساحة السطحية إلى الكتلة لها
مرتفعة . ومن الأشكال الشائعة الاستخدام هي الأقراص المستديرة بقطر
يساوي $1\frac{1}{4}$ بوصة وصمك $\frac{1}{8}$ بوصة ، أو الشرائح المربعة أو
المستطيلة . أما طرق إعداد السطح المعرض لاختبار التآكل فلإنها تتوقف على
الهدف الذي من أجله يجري ذلك الاختبار . ولكن ، عموماً ، تستخدم
ماكينة التلميع أو الصقل باستخدام أسنان زاوية رقم ١٢٠ . كما يجب ألا
تكون حواف شرائح الاختبار قد عرّضت لقوى قص بحيث تكون خالية من
الاجهادات في تلك المواضع . أيضاً فلإنها يجب أن تكون خالية من القشور أو
الترسبات على سطحها والتي يمكن أن تنتج كنتيجة للمعالجات الحرارية (هذا
إذا لم تكن هذه العملية جزء من الاختبار نفسه) . ويفضل أن تكون العينة
مميزة بطريقة ما كالترقيم وخلافه .

أما أكثر الطرق شيوعاً في تعليق تلك العينات أثناء عملية الاختبار فلإننا
نجدها موضحة في الشكل رقم (١) . وعند إجراء الاختبارات في موقع
العمل ، فإنه يشاع استخدام حوامل عينات الاختبار التي تثبت العينات جيداً
في مواضعها وتُعزّزها عن بعضها البعض كما تعزّزها عن الإناء نفسه الذي سوف
يجري فيه الاختبار . ويكون استخدام مثل هذه الحوامل أفضل بتعليقها
باستخدام الأسلاك أو المقابض البلاستيكية ، لأن الأخيرة كثيراً ما تتسبب في
فقد العينات وانتقالها من مواضعها أثناء إجراء الاختبار . وهذا يسبب تواجداً
صعوبة في مقارنة النتائج التي تحصل عليها مع نتائج العينات الأخرى
لاختبارات سابقة .

وتجري اختبارات التآكل على عينات معلقة في الوسط الأكل وكما هو
مبين في الشكل (١) . وعند تقييم مادة للتطبيقات في عمليات الانتقال
الحراري ، فإن هذه الطريقة تكون مفيدة تماماً لأن سطح الفلز المسخن يكون
عند درجة حرارة أعلى من تلك الخاصة بصلب الوسط الأكل . ومن ثم

يكون معدل التآكل تحت هذه الظروف أعلى من نظيرة الذي يحدث لتلك العينات المعلقة في المحلول . ولذا ، فإن هناك طرق خاصة لاختبارات معدل التآكل تحت ظروف الانتقال الحراري . ومن هذه الطرق تلك الموضحة بالشكل رقم (٢) .

ويجب أن يكون معلوماً عند إجراء اختبارات النقص في الوزن ، أنه لا يجب النظر إلى العينة الاختبارية نظرة سطحية عن طريق أخذ معدلات التآكل بالقيم المحسوبة من الاختبار مباشرة . ولكن يجب فحص العينة بعناية ، (ويفضل أن يجري الفحص بمجهر مكبر من ١٠ إلى ١٥ مرة) ، وذلك قبل الانتقال من الاختبار على العينة إلى اختبار آخر ، بعد تنظيف شريحة الاختبار . كما يجب البحث عن دليل لتواجد التآكل الموضعي ، قبل تآكل التنقر ، التآكل عبر حدود الحبيبات ، التآكل التشققي الاجهادي (ويكون الأخير أكثر وضوحاً حول العلامات التي تضعها على العينة للتعرف عليها) . في حالة التأكد من تواجد التآكل الموضعي ، فإن ذلك سوف يقلل من تركيزنا على التآكل المتجانس ، الناتج من اختبارات النقص في الوزن . وبالتالي ، يتطلب الأمر اقتراح طرق جديدة أخرى للاختبار . كما أنه يجب علينا الإشارة إلى أن الفحص الجيد للعينات يزيد من فرص كشف النوعيات المختلفة للتآكل .

التآكل الموضعي :-

تعتبر عملية قياس التآكل الموضعي من عمليات القياس الصعبة . وفيما يلي سنناقش بعض الطرق المستخدمة في دراسة التآكل التنفري وتآكل الشقوق والتآكل الجلفاني .

وتعتمد الطريقة المستخدمة في إكتشاف التآكل عبر حدود الحبيبات على عمق هذا التآكل عند مهاجمة المادة الأكلة . ويصبح من الضروري القيام بعملية الاعداد الميتالوغرافي للعينة (أي الإعداد للعينة كما لو كانت ستفحص

بالمجهر ميتالورجياً) وصفلها وفحصها مجهرياً ، ذلك حتى نتأكد من غياب أي عيوب يمكن أن تتواجد في العينة وقد لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة . وعندما تحدث عملية التآكل على سطح العينة الاختبارية عبر الحدود فيما بين الحبيبات ، فإن هذه الحبيبات تتخلع من مواضعها وتتركها . ويمكن اكتشاف هذه المرحلة باستخدام تكبير منخفض (من ١٠ - ٢٠ X) وأحياناً يمكن رؤيتها بالعين المجردة ، وذلك إذا كان حجم الحبيبات كبيراً . وسوف تبدو العينة التي تعرضت لهجوم عنيف من الوسط الأكل بسطح يأخذ شكل حبيبات السكر نتيجة لرحيل الحبيبات عن مواضعها .

ويمكن استخدام قياسات النقص في الوزن لتقييم عملية التآكل فيما بين الحبيبات . ولكن هذه الطريقة لا تعد كافية لدراسة هذا النوع من التآكل لأن كمية الفلز المذابة فيما بين الحبيبات تكون صغيرة جداً ، وذلك على الرغم من العمق الكبير الذي يمكن أن تصل إليه المادة الأكلة . لكن طريقة النقص في الوزن تصبح ذات أهمية عندما تتخلع الحبيبات بكاملها وترحل عن سطح العينة متساقطة بعيداً عنها . أيضاً . يمكن قياس معدل التآكل فيما بين الحبيبات عن طريق قياس المقاومة الكهربائية .

وتعد اختبارات التآكل التنفري من الاختبارات النصف كمية ، حيث يتم فيها تقدير معدل التآكل وذلك عن طريق الفحص بالنظر المجرد (أو على الأكثر ، بتكبير ١٥ X) وذلك عن طريق تعيين عدد وحجم وشكل وموضع النقر . وغالباً ما تجري أيضاً قياسات التغير في الوزن مع هذا الاختبار . ويعد هذا تناولاً جيداً لأنه في بعض الأحيان لا يكون تآكل التنقر مرئياً في الإختبار الذي يتم فيه التكبير المحدود لسطح العينة . ولذلك يتطلب الأمر فحص السطح فحصاً جيداً . وتساعد طريقة قياسات النقص في الوزن في ذلك ، وتظهر أيضاً الحاجة إلى الاختبار المججري .

ويمكننا عملية الدمج بين طريقة النقص في الوزن وإحصاء عدد النقر من عمل حساباتنا على أساس النقص في الوزن لكل نفرة . وتصبح هذه

الطريقة ذات معنى إذا كانت جميع النقر بنفس الحجم تقريباً . ومن وجهة النظر العملية ، يعتبر عمق التنقر في العادة ذا مغزى هام . وتعتبر الطرق الكهروكيميائية التي تقيس المقاومة عند التنقر ، من الطرق المفيدة في عمليات تطوير السبائك وأعمال المقارنة فيما بينها والتي ناقشناها من قبل وهو ما سنناقشه أيضاً تحت بند الاستقطاب الخطي فيما بعد .

وفي حالة التآكل التنفري والتآكل الجلفني يكون من الضروري تجهيز العينات المعدة للاختبار تجهيزاً خاصاً . والعديد من هذه التجهيزات نجدها -- موضحة بالشكل رقم (٣) وعادة يكون التقييم في هذه الحالة تقديراً نوعياً ، إلا أنه يمكننا عمل قياسات النقص في الوزن .

(ب) طرق قياسات المقاومة الكهربائية : -

إذا كانت العينة المعدة لإجراء اختبار التآكل عليها تتخذ شكل السلك أو الشريحة فإن المقاومة الكهربائية لتلك العينة تزداد ، عندما يقلل التآكل من مساحة مقطع العينة . وبناء على ذلك يجري قياس دوري أو مستمر لقياس المقاومة بين طرفي العينة ، وذلك بهدف مراقبة عملية التآكل وليس بغرض قياس المقاومة الكهربائية . ويجب أن يكون معلوماً أن قياس المقاومة الكهربائية لا دخل له بعملية التآكل الكهروكيميائي الحادث للعينة . ويجدر الإشارة هنا إلى أننا نقوم بقياس خاصية إجمالية تعتمد على مساحة مقطع العينة . لهذا يجب علينا ألا نخلط بين هذه الطريقة وطريقة تحديد استقطاب المقاومة والتي سوف نبينها فيما بعد .

وفما يلي نورد مميزات طريقة قياس المقاومة الكهربائية : -

١ - إمكانية إجراء قياس التآكل دون الحاجة إلى مراقبة أو رفع العينة الاختبارية .

٢ - الاختبار يمكن إجراؤه بسرعة لا تتجاوز بضع دقائق . وهذه

الطريقة تمكننا من إكتشاف الزيادة في معدل التآكل الفجائية بطريقة سريعة .
وحيثذ ، نتمكن (في بعض الحالات) من تعديل العملية التي لدينا للإقلال
من عملية التآكل .

٣ - إمكانية استخدام هذه الطريقة في مراقبة العملية التي لدينا ، كي
نتبين (متى تمت التفاعلات) عما إذا كانت عملية التآكل تعتمد على مرحلة
من مراحل التفاعل .

٤ - هذه الطريقة لا تحتاج أن يكون الوسط الأكل اليكترولينا (وهي لا
تتطلب أن يكون الوسط الأكل سائلاً) .

٥ - هذه الطريقة يمكنها إكتشاف معدلات التآكل المنخفضة ، التي قد
تتطلب وقتاً طويلاً لكي تكتشف بطرق قياسات النقص في الوزن .
٦ - توافر الأجهزة الاختبارية الخاصة بهذه الطريقة تجارياً .

ولميا يلي نورد القيود التي تحد من استخدامنا لهذه الطريقة :

١ - عادة ما يقتصر استخدام هذه الطريقة على قياس معدل التآكل
المتجانس فقط ، وذلك على الرغم من أنها تستخدم بنجاح في اختبار التآكل
الذي يتم عبر حدود حبيبات الفلز .

٢ - عادة ما يكون من الصعب اعداد عينات الاختبار في هذه الطريقة
على صور خلاف الصورة الشرائحية العادية المستخدمة وقد تتخذ شكل
مجسات تشتري جاهزة .

٣ - قد تعطي هذه الطريقة نتائج مضللة ، عندما ترسب رواسب
موصلة للكهرباء على سطح العينة .

(ج) الاختبارات الكهروكيميائية : -

تفيدنا طرق الاختبار الكهروكيميائية في العمل داخل المعامل ،

خصوصاً عند دراسة ميكانيكية عملية التآكل ، وعند إجراء الدراسات الخاصة بتطوير السبائك . وتفيدنا هذه الطرق أيضاً في القياسات الخاصة بتآكل الوحدات الصناعية التشغيلية كما سنرى فيما بعد .

وتفيد طرق قياس الاستقطاب الخطي (أو استقطاب المقاومة) لتحديد معدل التآكل خلال دقيقة واحدة دون عمل أية قياسات مسبقة . وتعتبر هذه الطريقة الآن (والتي تم إكتشافها في منتصف عام ١٩٥٠) وتطورت في مجملها خلال الأعوام الخمسة السابقة) من أوسع الطرق المستخدمة لمراقبة التآكل داخل الوحدات الصناعية التشغيلية . وتتوافر تجارياً أجهزة القياس أو التسجيل ، التي يعطي بعضها قراءات مباشرة (أو قراءات شبه مستمرة ، إذا أردنا ذلك) لمعدل التآكل بوحدة المللي بوصة في السنة .

وتستمد هذه الطريقة على التآكل الذي يحدث بكونه ذو طبيعة كهروكيميائية . وقد تم مناقشة هذه الطريقة في مقال سابق إلا أنه يمكن أن نورد ملخصها فيما يلي :-

(أ) ويتم في هذه الطريقة قياس كمية التيار الخارجي الذي يجب تسليطه على العينة لتغير من قيمة جهد التآكل (وذلك عندما يحدث التآكل بصورة حرة) بما مقداره عدة مللي فولتات (عادة ١٠ مللي فولت) . ويرتبط هذا التيار بتيار التآكل ، وبالتالي فإنه يرتبط بمعدل تآكل العينة . وإذا تأكل الفلز سريعاً ، فسوف نحتاج إلى تيار خارجي كبير لتغيير جهد العينة والعكس صحيح . وسنقوم بمناقشة أجهزة القياس المختلفة المتوافرة تجارياً ، بالإضافة إلى استخداماتها ومميزاتها .

(ب) يتكون نظام القياس من أربعة عناصر أساسية والتي يوضحها لنا شكل رقم (٤) :-

١ - الأقطاب : للقياس والمقارنة ، في بعض الحالات توجد أقطاب إضافية .

٢ - مجس : لربط الأقطاب التي تتعرض لفعل المادة الأكلة الموجودة داخل الوعاء المحتوي للوسط الأكل بأسلاك .

٣ - أسلاك توصيل الكهرباء : وهذه تربط بين المجس ومصدر التيار الكهربائي ولوحة أجهزة القياس . وقد تتراوح أطوال مثل هذه الأسلاك من بضعة أقدام إلى عدة أميال .

٤ - نظام التحكم : يتكون من مصدر للتيار الكهربائي (بطاريات) ، أميتر ، فولتميتر ، لوحة لأجهزة القياس ، ... الخ .

ويمكن أن يكون للأجهزة الموجودة في السوق إما ثنائية الأقطاب أو ثلاثية الأقطاب . كما توجد نماذج مختلفة للنظام المحتوي على ثلاثة أقطاب . ويعتمد استخدام مثل هذه الأجهزة على أنظمة الأقطاب التي ورد ذكرها بصورة كبيرة . لهذا سوف نقوم بمناقشة هذه الأنظمة كل على حدة بشيء من التفصيل .

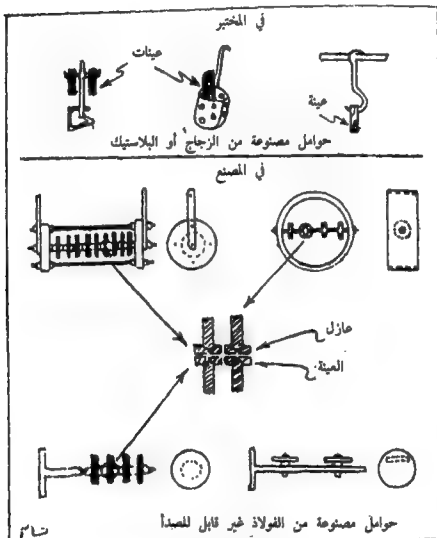
* الأنظمة ذات القطبين : -

في حالة الأنظمة ذات القطبين والمبينة بالشكل رقم (٤ - أ) يتم تطبيق جهد منخفض عبر القطبين (حوالي ٢٠ ملي فولت) بين القطبين . وهذا الجهد يعمل على زيادة النشاط الأنودي على أحد القطبين ، بينما تطبق حماية كاثودية محدودة على القطب الآخر . ويتسبب فرق الجهد بين القطبين في سريان تيار صغير يمر في المحلول يمكننا قياسه . حيث يتناسب هذا التيار مع تيار التآكل (ومعدل التآكل) للتآكل الحر الخاص بالعينة المأخوذة محط الدراسة .

وإذا أخذنا من هذا التيار كمقياس لمعدل التآكل فإننا نحصل على نتائج غير دقيقة لسببين هما : -

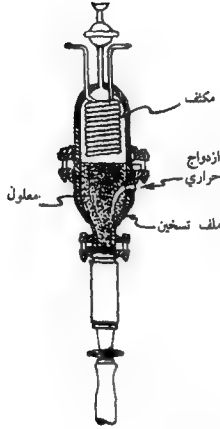
١ - يجب أن تكون قيمة التيار بالقدر الذي يمكنها من التغلب على

مقاومة المحلول الموجود بين القطبين . فإذا كانت هذه المقاومة عالية ، فإنها تعمل على خفض التيار المار ، مما يظهر لنا معدل تآكل أقل من المعدل الحقيقي له . إلا أنه يمكننا السماح بهذا (إذا علمنا المقاومة التقريبية للمادة الأكلة) إذا توفرت لدينا الرسومات البيانية الخاصة بالمعايرة ، التي عادة ما تزود بها أجهزة القياس المستخدمة في هذا النظام .



شكل (١)

طرق تعليق الميناات لأجراء اختبارات التآكل بين كيفية عرضها من بعضها



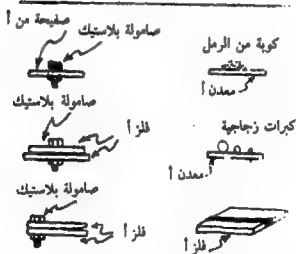
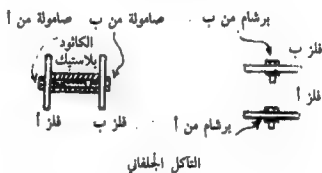
شكل (٧) اختبار التآكل في وحدات التبادل الحراري

٢ - يجري هذا الاختبار تحت فرض ينص على : أنه لا يوجد فرق جهد بين القطبين عندما تتم عملية التآكل بصورة حرة وطلاقة ، وقد يكون الأمر غير ذلك . وللتغلب على هذه الصعوبة فإن القطبية للجهد المسلط يجب عكسها مع قياس التيار المار . على أن يؤخذ متوسط القراءتين ويحدد منه معدل التآكل من الرسومات البيانية الخاصة بذلك .

الأنظمة ذات الأقطاب الثلاثة : -

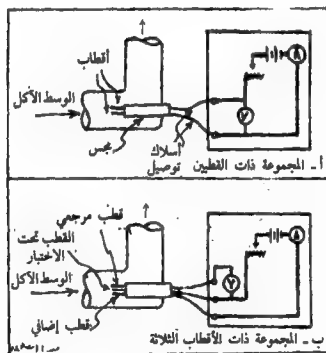
ونجد توضيحاً لمثل هذا النوع من الأنظمة بالشكل رقم (٤ - ب) .

وفي هذا النوع من الانظمة فإن عدم الدقة في قياس قيمة تيار التآكل والتي سبق مناقشتها في النظام السابق يمكن تقليلها الآن إلى أدنى حد ممكن . وفي هذه الطريقة يستخدم تيار كهربي من دائرة إضافية تعمل على إنتاج فرق جهد (حوالي ١٠ ملي فولت) بين العينة الاختبارية وقطباً مرجعياً يتآكل تآكل حر ويكون هذا القطب من نفس المادة الخاصة بالعينة تحت الاختبار وبعد سطحه تماماً كالعينة المأخوذة موضوع الاختبار . ولا يمكننا ذلك من التغلب على الصعوبة الثانية والتي ورد ذكرها في الأنظمة ذات القطبين . ومن ثم يكون من الضروري عكس قطبية الأقطاب للسماح بأي فرق في الجهد يتواجد بين العينة الاختبارية والقطب المرجعي عندما يتآكل بصورة حرة .

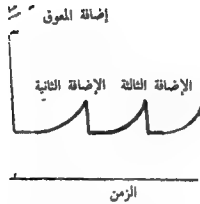


شكل (٣) طرق تقدير التآكل

وقد ساعد التحسين في الأنظمة ذات الأقطاب الثلاثة في تجنب عدم الدقة والتي يتسبب فيها السبب الثاني في الأنظمة ذات القطبين . وذلك عن طريق تزويد هذا النظام ببداية للقياس (صفر) يمكن التحكم فيه وضبطه في دائرة قياس الجهد بحيث أن أي فرق في الجهد بين العينة الاختبارية والقطب المرجعي يمكن لحظياً تجاوزه وذلك قبل إجراء القياسات . وعلى ذلك فعندما يسלט تيار كهربي لتوليد فرق في الجهد مقداره ١٠ ملي فولت فإن هذا الفولت يكون مقدار التغير في الجهد الكهربي الفعلي للعينة المأخوذة موضوع الاختبار . وعلى ذلك فإن أي فرق في الجهد بين القطب المرجعي والعينة الاختبارية يمكن قياسه إذا ما أريد ذلك . وهذه الأجهزة توضح (وتسجل إذا كان ذلك مطلوباً) معدل التآكل بالوحدات المقدرة بملي بوصة في السنة . ويجب استخدام عينات ذات أحجام مختلفة بما يتناسب والسبائك المختلفة ذات الخواص الكهروكيميائية المختلفة بما يتناسب وميل تافل .



شكل (٤) المجموعات المستخدمة في الاستقطاب الخطي



شكل (٥) تأثير إضاءة معوق

* التطبيقات :

تستخدم طريقة الاستقطاب الخطي لتقييم معدل التآكل في المعمل والمصنع ، ولو أن الأخيرة هي التي تستحوذ على الاهتمام الأكبر . وقبل القيام بقياس معدل التآكل ، فإنه من الضروري السماح للتفاعل الخاص بعملية التآكل بأن يصل إلى مرحلة الاتزان . وقد يستغرق ذلك عدة دقائق أو بضع ساعات ، وبالتالي يكون من الممكن عمل قياسات الاستقطاب على فترات أو مراحل . وعلى العموم ، سوف يتطلب القياس تسليط تيار كهربائي لعدة دقائق .

ومن التطبيقات العديدة التي تستخدم هذه الطريقة مصافي البترول ووحدات معالجة وتبريد المياه ووحدات تجميع زيت البترول وأثناء دورات التنظيف الكيماوي . وتكون هذه الطريقة مفيدة عند دراسة تأثير المعوقات (بمعنى : أي معوق يمكن أن يستخدم وبأي نسبة يجب استخدامه وكيف تضاف ومتى يجب اضافتها) . وكمثال لتوضيح مدى حساسية هذه الطريقة نجدها موضحة بالشكل رقم (٥) .

وعلى الرغم من أن الاهتمام الأساسي لهذه الطريقة هو التآكل

المتجانس لكنه يمكن أن يستخدم لتقدير مدى قابلية واستعداد الفلز للتآكل الموضوعي (مثل تآكل التنقر) . ويحدث التآكل التنفري عندما لا يكون هناك توزيعاً منتظماً للمساحات الأنودية والكاثودية عبر المساحة المعرضة لعملية التآكل (وهذا يعني أن التآكل التنفري يحدث دائماً عند الأنودات المعزولة كهربياً) . ويجب أن يكون معلوماً أنه كلما تواجد قطبين يتآكلان بحرية ويملكان جهدين كهربيين مختلفين في نفس الوسط الأكل فإن ذلك يعني أن هناك توزيعاً غير متجانساً للمساحات الأنودية ، وأن هناك تآكل تنفري وشيك الحدوث . وهذا الفرق في الجهد يمكن تحسسه بكل أنواع الأقطاب التي ورد ذكرها في هذا المقال - وكلما إزداد الفرق في الجهد بين قطبين متقاربين يتآكلان بحرية كلما إزداد احتمال حدوث التآكل التنفري على هذين القطبين . ولقد تم تحقيق بعض النجاح باكتشاف احتمال حدوث التآكل التنفري بهذه الطريقة إلا أنها تتطلب الخبرة للتعرف على مدى صلاحيتها ومدى تطبيقها .

تملك طريقة تحديد معدل التآكل باستخدام طريقة الاستقطاب الخطي المحاسن والمساوى المدرجة بالجدول رقم (٢) . ومن هذا الجدول نجد أن محاسن هذه الطريقة قد فاقت إلى حد كبير عيوبها . مما أدى إلى الاهتمام بهذه الطريقة في السنوات الأخيرة . وليس معنى ذلك أنه يمكن القول بأن هذه الطريقة كاملة تماماً وأنها مناسبة لكل الحالات . لأن ذلك يتطلب الإلمام بآماكن وضع المجسات وكيفية تفسير النتائج التي يتم الحصول عليها ، ومن المتوقع مزيد من التطور للمجسات وأجهزة القياس التي تعطي قراءات مباشرة وواضحة تحدد وجود التآكل الموضوعي في المستقبل القريب .

جدول رقم (٢) قياسات معدل التآكل بطريقة الاستقطاب الخطي

المزايا :-

- ١ - يمكن قياس معدل التآكل لحظياً عند أي لحظة وبمجرد الوصول إلى حالة الاتزان .
- ٢ - لا يتطلب ذلك رفع العينة المأخوذة تحت الاختبار من موضعها ولكن يمكن ربط أطراف جهاز القياس بها وهي في موضعها .
- ٣ - التغيرات التي يمكن أن تحدث في عملية التآكل يمكن تتبعها لأن معدل التآكل يقاس في أي لحظة وعند أي زمن .
- ٤ - يمكن قياس معدلات التآكل المنخفضة الأقل من ١ مم بوصة / سنة ومعدلات التآكل المرتفعة التي تزيد عن ١٠٠٠ ملي بوصة / سنة .
- ٥ - يمكن قراءة القياسات وتسجيلها مباشرة .
- ٦ - الأجهزة المطلوبة للقياسات متوافرة تجارياً .

المساوي :-

- ١ - لا بد أن يكون الوسط الأكل إلكترولياً سائل ولا تكون هذه الطريقة مناسبة في حالة الغازات أو السوائل ذات التوصيل الكهربائي المنخفض وذلك لأن المجموعة ذات الأقطاب الثلاثة تتطلب مقاومة نوعية أقل من ١٠^٤ أوم / سم . بينما المجموعة ذات القطبين تتطلب مقاومة نوعية أقل من ١٠^٦ أوم / سم .

٢ - يحسب معدل التآكل من المعادلة الآتية :-

$$R = K \Delta I$$

حيث (K) تتغير مع الزمن مما يؤدي إلى الوقوع في الأخطاء ، كما أن (K) تختلف من مادة لأخرى وهذا يوجب استخدام مخططات للمعايرة باستخدام عينات ذات أحجام مختلفة ومن مواد مختلفة .

٣ - يمكن تحديد معدل التآكل المتجانس بهذه الطريقة وذلك على الرغم من أن تقدير التآكل الموضعي والتنبؤ به ما زال محل البحث والتطور .

٤ - عمليات التدوير للأقطاب ونواتج عمليات التآكل أشياء يجب تجنبها .

٥ - يجب اختيار مواضع الأقطاب بعناية بحيث أنه في حالة الأوساط الأكلة الجارية ، فإنه يجب أن يستظل قطب بظل قطب آخر ، كما يجب التأكد من غمر الأقطاب تماماً في السائل مع تجنب استخدام نتائج ثم الحصول عليها من مجسات تعمل في مناطق معينة من الوحدة الصناعية لتقدير الحالة أو الوضع في مناطق أخرى من الوحدة الصناعية .

سادساً : التآكل الإجهادي :

يحظى تشقق الفلزات والسبائك نتيجة للإجهاد عند الوصلات وفعل الوسط الأكل باهتمام المهندسين في كافة الصناعات الكيماوية . أما سمات التآكل التشققي الإجهادي فلقد تم مناقشتها في مقال سابق من هذه السلسلة وأما طرق تجنب هذه المشكلة فسوف نردها في مقال لاحق وفي هذا المقال سوف نهتم بالطرق المختلفة التي تجري لاختبار مدى استعداد الفلزات والسبائك للتآكل التشققي الإجهادي وكيفية تفسير النتائج التي يتم الحصول عليها من هذه الاختبارات التفسير العلمي السليم . ومعظم الاختبارات التي سوف نردها فيما يلي يمكن إجراؤها في كل من المختبر والمصنع إلا أن بعضاً منها يكون أنسب في أحدهما عن الآخر . أما الأوساط الأكلة المستخدمة في حالة التآكل التشققي الإجهادي فيمكن تصنيفها بنفس الطريقة وكما ورد في

مقال سابق أي : اختبارات تجري أثناء الخدمة ، اختبارات تجري تحت ظروف ماثلة للظروف التي يخدم فيها الفلز ، الاختبارات المعجلة . وعادة يتسبب وجود الإجهاد المخزون في جعل اختبارات التآكل الإجهادي معجلة بطبيعتها . وبالإضافة إلى ذلك فإن هناك أنواع عديدة من العينات التي يمكن استخدامها في هذه الاختبارات . وبعضاً من هذه الأشكال يمكن رؤيتها في الشكل رقم (١) وهي في الحالة المجهدة وذلك أثناء تعرضها للبيئة الآكلة .

أما العينات المعدة للاختبار فيمكن تصنيفها إلى قسمين رئيسيين : العينات الملساء ، العينات المحزوزة أو العينات المشققة سلفاً وهناك شروط أخرى يجب إجراؤها لتوضيح طرق تطبيق الإجهاد على هذه العينات . فمثلاً هناك اختبارات الإجهاد الثابت (شكل (١) أ ، ب ، ج ، د ، ذ ، ص) وفيها يتناقص الإجهاد المسلط كلياً بما الشق من حيث الحجم وهناك اختبارات الحمل الثابت شكل (١) هـ ، ف ، ك وفيها نجد أن قيمة الإجهاد المسلط تزداد كلياً بما الشق من حيث الحجم . أيضاً يكون من الممكن الإقتراب من حالة الإجهاد الثابت وكما هو مبين في الشكل (١) و .

ومن الناحية التاريخية فإن العينات المتخذة لانحناء على شكل الحرف (U) تعد أوسع العينات استخداماً في الصناعات الكيماوية . وعادة يكون من السهل تشغيل وتشكيل هذه العينات كما أن تطبيق الإجهاد عليها لا يحتاج إلى أجهزة معقدة للقياس وتلك العينات الملساء ذات المحتوى العالي من الإجهاد، ربما تمثل أقصى الظروف التي تتعرض لها مثل هذه العينات وتكون النتائج التي يتم الحصول عليها مع مثل هذه العينات تكون من النوع النصف كمي .

والاختبارات من أجل التآكل التشقي الإجهادي مع العينات الملساء تتطلب تعريض عدة عينات (خمسة على سبيل المثال) لأي ظروف محددة من الإجهاد . ويتم فحص هذه العينات على فترات بواسطة (العين المجردة أو

بتكبير يصل من عشرة إلى عشرين مرة) لدراسة السطح والشقوق المتولدة عليه . وهناك طريقة بديلة لفحص هذه العينات وهي تلتخص في سحبها على فترات زمنية معينة وفحصها بإجراء الاختبارات الانثرافية عليها ويتطلب ذلك قطع مقطع وصقله وفحصه مجهرياً عند تكبير يصل إلى خمسمائة . وقد يتطلب الفحص قياس النقص في بعض الخواص الميكانيكية للعينات ومقارنتها بعينة أخرى تم إجهادها لنفس الفترة الزمنية ولكن لم يتم تعريضها لفعل الوسط الأكل .

وهناك مشكلتان تواجه اختبارات التآكل التشقي الإجهادي هما :

١ - أن معظم نتائج هذه الاختبارات لا يمكن استعادة نتائجها بدرجة عالية من الدقة ومن ثم يكون من الضروري إجراء مثل هذه الاختبارات على العديد من العينات حتى يمكن الوصول إلى نتائج يمكن الاعتماد عليها وقد يبدو ذلك أمراً مزعجاً ولكن يمكن تفهمه إلى حد ما نظراً إلى أن ظروف تولد الشقوق تكون إلى حد كبير نوعية فمثلاً الظروف الميتالورجية للسبيكة وحالة الاجهاد وظروف التآكل الحرجة المحيطة بالعينات كل ذلك جميعه يجب أن يكون متكاملاً معاً لكي تتولد الشقوق .

٢ - الفترات الزمنية الطويلة التي تقتضيها مثل هذه الاختبارات فقد تتطلب عدة سنين لكي تبدأ الشقوق في النمو إلى الحجم الذي يجعل منها مرئية .

وعبر سنين طويلة تطلبت هذه المشاكل زيادة الجهود للتعبيل بالاختبارات وذلك عن طريق استخدام العينات المحززة . ويغير تواجد الحز في تركيز الاجهاد المطبق وفي توليد إجهاد ثلاثي المحاور . ونظراً لأن الحز يفيد في تولد الشقوق عند نقطة محددة فإن ذلك يجعل عملية الفحص بالتركيز عند هذه النقطة أكثر سهولة . ومنذ منتصف عام ١٩٦٠ فإن استخدام العينات المحززة قد تمدد إلى استخدام العينات المشققة سلفاً . وهذه العينات تملك

شقوق رفيعة بها وذلك قبل إجراء اختبار التآكل التشققي الإجهادي عليها ، وفي هذه الحالة يقاس مدى استعداد هذه الشقوق للنمو والتشعب في وجود الوسط الأكل . وفي السنوات الأخيرة فإن العينات المسبق تشقيها قد لاقت اهتماماً كبيراً وسوف تستمر على ذلك . وذلك على الرغم من أنها لا زالت قيد البحوث المختبرية فإن نتائج الاختبارات عليها قد أفادت إلى حد كبير في العديد من التصميمات الهندسية كما أن تطبيق نتائج البحوث عليها قد أفاد في تكوين سبائك جديدة لم تكن معروفة من قبل .

وفي التطبيقات العملية فإن العينات السابق تشقيها تفيد في دراسة السبائك ذات المتانة العالية . وهناك بيانات تم الحصول عليها للفولاذ ذو المتانة العالية وكذلك للفولاذ غير القابل للصدأ والتيتانيوم وسبائك الألومنيوم .

أما الميكانيكية التي تستخدم على أساسها العينات السابق تشقيها فهي أن التآكل التشققي الإجهادي يحدث على مرحلتين : (١) بداية التشقق ، (٢) ونمو الشقوق . وعلى ضوء ما تقدم يكون الهدف من استخدام العينات السابق تشقيها هو الحد من الزمن اللازم لبداية عملية التشقق والتركيز فقط على نمو الشقوق . ويكون هذا التناول مضبوطاً إلى حد ما لأن كل التركيب البنائي للفولاذيات يحتوي على عيوب وعلى ذلك يكون من غير الواقعي التعامل دائماً مع عينات ذات سطوح ملساء خالية من العيوب .

والطريقة العامة لتجهيز العينات السابق تشقيها هو عمل حز في العينة باستخدام الماكينة ثم اتعاب العينة عند الحز وحتى يظهر شق بعمق قصير (حوالي $\frac{1}{8}$ بوصة) . وعند تطبيق إجهاد لفتح هذا الشق أو الضدع فإنه يولد إجهاد قوته (K) عند حافة الشق . وكلما زاد عمق الشق كلما زادت قوة الإجهاد المتولدة عند حافته لنفس الإجهاد المطبق . وعلى فرض أن العينة

كانت واقعة تحت ظروف اجهاد مستوى فإن شدة أو قوة الإجهاد يمكن حسابها من المعادلة العامة التالية :

$$K = \frac{MY\sqrt{a}}{BW^2}$$

حيث :

K = هي شدة أو قوة الإجهاد .

M = عزم الانحناء .

\bar{B} = سمك العينة .

W = ارتفاع العينة .

Y = دالة كثيرة الحدود في $\frac{a}{W}$.

ويتطلب الإجهاد المستوى عينات كبيرة تستخدم على صورة كايولي أو عتب وتوضع تحت الاختبار .

والشكلين رقم ٢ - أ ، ٢ - ب يوضحان نوعية الشقوق التي يمكن الحصول عليها (في الهواء) عندما يتم إجهاد العينات السابق تشقيقتها إلى مرحلة الانهيار . والعينة المثلة بالشكل رقم ٢ - أ تعرضت لإجهاد مستوى أما العينة المثلة بالشكل رقم ٢ - ب فلم تتعرض لذلك . ويمكن ملاحظة في هذه الحالة شواهد الإنهيار الطيع (شفاه القص) عند حروف العينة .

وبعد اجهاد العينة إلى إجهاد شدته K_{1x} وهي تلك الشدة للإجهاد اللازمة لتشقق العينة في الهواء الجاف تجهت عينة أخرى إلى شدة اجهاد أقل من K_{1x} (ولتكن إلى ٩٠٪ من قيمة K_{1x}) في وجود الوسط الاكل المأخوذ تحت الدراسة وتستبقى العينة تحت هذه الظروف . (وعادة تختبر عيتين أو ثلاثة في الهواء الجاف) . والآن إذا كانت العينة عرضة للتآكل التشقيقي الإجهادي في الوسط الاكل المأخوذ عط الاختبار فإن شدة اجهاد أقل من

القيمة K_{IX} تكون كافية لتفريخ الشقوق . ومن ثم يؤدي ذلك إلى إطالة الشق بالعينة . وبما أن الحمل ثابت لم يتغير فإن شدة الاجهاد وعند حافة الشق تزداد . وعادة ينمو الشق الناتج عن التآكل الإجهادي إلى الحد الذي يؤدي إلى وصول قيمة شدة الاجهاد عند حافة الشق إلى القيمة K_{IX} . وعندما يحدث ذلك فإن المادة تحت الشق تنهار بالتأثير الميكانيكي . في الشكل رقم ٢ - جـ نجد هناك موضعاً سطح عينة أنهار بفعل التآكل التشققي الإجهادي .

وعادة تعاد التجارب عدة مرات مع استخدام إجهادات ذات شدة مختلفة لتغطية المدى وحتى الوصول إلى شدة الإجهاد والتي لا تؤدي إلى ظهور أي تشقق خلال الزمن المخصص للاختبار والذي عادة ما يكون عدة مئات من الساعات كما أنه أحياناً ما يصل إلى ألوف منها وتسمى أقل شدة للإجهاد اللازم لظهور الشقوق بشدة الإجهاد اللازمة للدخول في عملية التشقق إذ قبلها تكون عملية حدوث التآكل التشققي الإجهادي غير ممكنة وابتداءً منها يكون حدوث عملية التآكل التشققي الإجهادي ممكناً . ويشار إلى شدة الاجهاد التي فيها دونها يصبح التآكل التشققي الإجهادي غير ممكناً بالرمز K_{ISCC} . وفي الشكل رقم (٣) نجد هناك العلاقة بين شدة الإجهاد اللازم لبداءة التشقق والزمن اللازم لحدوث الانهيار لثلاثة مواد مختلفة .

وعادة ما تحتاج إلى عدة عينات (عشرة مثلاً) للحصول على منحني كالين بالشكل رقم (٣) .

تفسير النتائج :

١ - تكون المادة مقاومة نسبياً للتآكل التشققي الإجهادي إذا ما تحملت ٩٠٪ من شدة الإجهاد الذي يؤدي إلى الانهيار في الهواء (مع وجودها في الوسط الأكل) دون أن تعاني من التآكل التشققي الإجهادي .

٢ - كلما انخفضت قيمة K_{ISCC} كلما كانت مادة الانشاء والتشديد المأخوذة تحت الاختبار أكثر عرضة للتآكل التشققي الإجهادي عند وجودها في وسط آكل مشابه للوسط الأكل المأخوذ موضع الدراسة .

كذلك فإن ميل المنحنى الذي يحدد العلاقة بين K_{ISCC} ، K_{IX} يمكن أن يكون مهماً . فعلى سبيل المثال الشبكة (أ) في الشكل رقم (٤) فعن الواضح أنها أكثر مقاومة للتآكل التشققي الإجهادي عن الشبكة (ب) . كذلك فإن الشبكة (جـ) تعاني من التآكل التشققي الإجهادي مثل الشبكة (ب) إلا أن معدل نمو الشقوق في حالة الشبكة (ب) يكون أقل . وقد تكون هذه ميزة في الشبكة (ب) لأن الفحص المنتظم سوف يؤدي إلى اكتشاف الشقوق وقبل حدوث الانهيار التام للمادة .

ومن الميزات المهمة للعينات السابق تشقيقتها أن تلك الشقوق والتي لا يمكن رؤيتها على السطوح الملساء يمكن الآن دراستها بسهولة . كذلك فإن العينات السابق تشقيقتها تعطي نتائج يمكن استبعادها كما أن هذه النتائج يمكن ربطها بسهولة مع النتائج التي يمكن الحصول عليها من العينات الملساء . ونجد ذلك موضحاً بالجدول رقم ١ للفولاذ غير القابل للصدأ عال المتانة [Custom 455] . ومن هذا الجدول يمكن ملاحظة أنه لكل من العينات الملساء (والتي تم اجراء عملية انحناء لها على شكل الحرف « u ») وتلك التي تم تشقيقتها مسبقاً فإن هناك ميل لزيادة المقاومة ضد التآكل التشققي الإجهادي مع رفع درجة حرارة التعتيق أو الأزمان (Aging) . كذلك يمكن ملاحظة أن الاختبار مع استخدام العينات السابق تشقيقتها يعد اختباراً قاسياً إذ أنه يمكن أن يؤدي إلى انهيار العينات المقدمة عند ١٠٠٠ف بينما لا يحدث ذلك مع العينات الملساء والتي تم اجراء عملية انحناء لها على شكل الحرف « u » .

الجدول رقم (١)

المقارنة ضد التآكل التثقيبي الإجهادي لشبكة الفولاذ غير القابل للصدأ على المادة (السبكة 435 Custom)

ظروف التثقيب	الإجهاد المبني لتوريد	البيات للشكل	البيات السابق بتقنية
درجة الحرارة	٢٠٠°ف	من شكل n	
٢٩٠٠ مم ² مساحة	٢٥٠٠٠ باوند		
	من البوصة الربية		

ظروف التثقيب ^(١)	الإجهاد المبني لتوريد ٢٠٠°ف جميع ٥ كلرباوند / البوصة الربية ^(٢)	البيات للشكل على شكل - (٣) مع الرش ، تكرير ، الصوديوم عند ٩٥°ف ، ١٤١°ف ، ١٤١°ف ، ٤١٣°ف ، ٤٣٠°ف ٢٤٠°ف	البيات السابق بتقنية الشغل كلرباوند ، مقصورة في جدول يجري على ٢٠٠°ف / كلرباوند صوديوم ، كلرباوند / البوصة الربية ^(٢)
٩٠°ف ، ٤ ساعة	٢٥٠	٤ ، ١٤١ ، ٤١٣ ، ٤٣٠°ف	٣٠
٩٥°ف ، ٤ ساعة	٢٣٠	٣ ، ٤١٣ ، ٤٣٠°ف	٦٠
١٠٠°ف ، ٤ ساعة	٢٠٠	٤ ، ٤١٣ ، ٤٣٠°ف	٩٠

- (١) التآكل محسّر عند ٩٥٠°ف. قبل التثقيب.
- (٢) البيات للشكل على شكل - ٥ لتربة سكبها ١/٨ بوصة.
- (٣) Δ = لم يحدث التآكل.

استخدام بيانات التآكل الإجهادي : -

لعله من المهم الآن طرح سؤال وهو هل اختبارات العينات السابق تشقيها هو اختباراً قاسياً إذ أن هذه الظروف لا يعم تواجدها عند التطبيق العملي لمواد الإنشاء والتشييد ؟ ونجيب على ذلك بأنه من المحتمل ألا يكون الأمر كذلك إذا تم تفسير البيانات التي يتم الحصول عليها من هذه الاختبارات بحكمة وروية فمن المعروف أن العيوب تتواجد في كافة المنشآت الهندسية وذلك كنتيجة أن العمليات الميكانيكية (وكما هو الحال أثناء عمليات اللحام أو كنتيجة لتعب مواد الإنشاء لطول فترات الخدمة) أو قد تكون لأسباب كيميائية (كنتيجة لفعل التآكل التنفري) . ولما كانت كافة الإنشاءات الهندسية (مما تقدم) تحتوي على العديد من العيوب فإنه يكون من المناسب دراسة مواد الإنشاء والتشييد هذه في وجود هذه العيوب وأثناء نموها بفعل التآكل التشققي الإجهادي .

ويجب أن يكون معلوماً أنه كلما تعاطم العيب فإن شدة الإجهاد النسبية به سوف تكون أكبر . وسوف يقودنا هذا إلى تحسين الاستخدام لنتائج العينات السابق تشقيها خصوصاً بالنسبة لقيم (K_{ISCC}) وبينما توضح البيانات المعطاة بالجدول رقم (١) أنه كلما زادت درجة حرارة التعتيق لسبيكة الفولاذ رقم 455 كلما زادت مقاومته للتشقق فإنه من الأكثر إفادة ربط قيم (K_{ISCC}) مع متانة الخضوع .

وفي الشكل رقم (5) نجد العلاقة بين قيم (K_{ISCC}) ومتانة الخضوع للعديد من السبائك ذات المتانة العالية ولثلاثة أحجام مختلفة من الشقوق . فإذا كانت قيم (K_{ISCC}) ومتانة الخضوع للمواد تتواجد على خط عيوب معين فإن هذا العيب سوف لا ينمو إذا ما تواجد في المادة على صورة تآكل إجهادي تشققي . وعلى العموم فإن قيمة K_{ISCC} تناقص كلما زادت متانة الخضوع ومعنى ذلك أنه كلما كانت السبيكة أكثر متانة كلما كان لديها استعداد أكبر في

أنجاه التآكل التشققي الإجهادي .

ومن الممكن أيضاً ربط قيم (K_{ISCC}) مع مكانة الخضوع مع حجم الحز المتواجد في الشبكة . فإذا فرضنا أن الحز طويل ورفيع وأنه تم تطبيق إجهادات تقارب إجهاد الخضوع فإنه يمكننا تحديد ظروف حدوث التآكل التشققي الإجهادي . وذلك لأن الشق أو الشرخ يمكن له أن ينمو إذا زاد طوله عن قيمة حرجه معينة يشار إليها بالرمز a_{crit} وهذه القيمة يمكن حسابها من المعادلة التالية :

$$a_{crit} = 0.2 (K_{ISCC} / O_{ys})^2$$

ولقيم مختارة لحجم الشقوق أو العيوب فإنه يمكن حل هذه المعادلة . وبعض النتائج نجدها موقعة في الشكل رقم (٥) . فمثلاً عند ثمانية خضوع تساوي ٢٠٠ (أي مائتي ألف باوند على البوصة المربعة) وكما هو الحال بالنسبة للفولاذ قابل للصدأ من النوع (455) يعد مناسباً عندما يصل طول الشق أو العيب إلى ٠,٠١ بوصة . وعلى النقيض من ذلك فإن الفولاذ من النوع AISI4340 سوف لا يكون في المستوى المطلوب وكما هو موضح في الرسومات المتواجدة بالشكل رقم (٥) . أيضاً فإنه يمكن لنا أن نرى بوضوح أنه عند إجهاد الخضوع هذا فإن تواجد عيب يصل حجمه إلى 0.1 بوصة يمكن له أن ينمو في جميع السبائك بواسطة التآكل التشققي الإجهادي . ويمكن قياس حجم العيوب باستخدام الاختبارات الانثلافية على سبيل المثال .

أما مزايا وعيوب الاختبارات التي تستخدم العينات السابق تشقيها فنجدها موضحة بالجدول رقم (٢) . لكنه على العموم وكخلاصة لذلك الجدول فإن الاختبارات للعينات السابق تشقيها له مكانته في تقييم مقاومة المواد في مجابهة التآكل التشققي الإجهادي للمواد عالية المتانة . فهي تعطي نتائج أدق ومعلومات أكثر من تلك الاختبارات التي تستخدم العينات

الملاء . وهناك الكثير من طرق الاختبارات الأخرى والتي لا زالت في مرحلة التطور حتى الآن . ويمكن لنا أن نتوقع لها المزيد من التطور في المستقبل . كما يجب لنا ملاحظة أن استخدام العينات السابق تشقيها يمكن أن يؤثر في اتجاه التآكل كما أنه يمكن أن يركز الاجهاد . . أيضاً يجب الإشارة أن الشق يمكن اعتباره شرخ وأن ظروف الوسط الأكل عند حرف الشق تختلف تماماً عنها في صلب الوسط الأكل .

جدول رقم (٢)

اختبارات العينات السابق تشقيها

المزايا :

- تعطي نتائج كمية .
- تعطي نتائج يمكن استعادتها .
- يمكن تطبيقها على المواد ذات المقاومة العالية للتآكل التشقي الاجهادي .
- تعد اختبارات تحتاج إلى وقت قصير نسبياً .
- تستخدم اصطلاحات شائعة التداول بالنسبة للمهندسين .

عيوبها والاحتياطات منها :

- تعد جديدة نسبياً ولم تتطور بعد .
- العينات كبيرة ومكلفة بالنسبة للعينات للملاء .
- عادة تستخدم للمواد عالية المتانة .
- تعطي نتائج قد يساء استخدامها .

الاختبارات التأكلية للمواد الملحومة :

ونبدأ دراستنا لهذا الموضوع بطرح السؤال التالي : ما هي المشاكل التي يمكن أن نواجهها عند اجراء الاختبار التأكلي على عتبة ملحومة ؟

فالأجسام الملحومة وكما هو مبين بالشكل رقم ٦ - أ تتأكل تأكلًا متجانسًا عبر السطح كله . ويعني ذلك أن اللحام سوف يتصرف بنفس الطريقة الذي يتصرف بها الفلز الملحوم . وفي بعض الأحيان نجد أن اللحام يكون عرضة لأنواع مختلفة من المهاجمة الموضعية (شكل رقم ٦) . وبطبيعة الحال فإن هناك أكثر من نوع واحد من أنواع التأكل المختلفة والمثلة بالشكل رقم ٦ يمكن أن يحدث على نفس العينة . -

اما اسباب حدوث التأكل الموضعي في اللحام أو بالقرب منه فيمكن أن تعزى إلى : أ - التغيرات المتألورية التي يمكن أن تحدث نتيجة لحارة اللحام . ب - تكون خلايا تأكل حلفانية بين اللحام والفلز الأصلي ويرجع السبب في ذلك أنه قد يكون للحام تركيب كيميائي مختلف عن المادة الملحومة أو قد يرجع إلى اختلاف التركيب البنائي بين اللحام والفلز الأصلي .

والآن إذا حدث تأكل موضعي وكما هو مبين بالشكل رقم ٦ - د ، ٦ - هـ فإن استخدام طريقة النقص في الوزن كاختبار تأكلي سوف يعطي نتائج مضللة . ويرجع السبب في ذلك إلى أن اجمالي النقص في الوزن سوف يكون صغيراً وكما هو مبين بالشكل رقم ٦ - هـ على سبيل المثال . أيضاً إذا تم إيجاد المتوسط للفقد في الوزن هذا عبر المساحة السطحية الكلية فإن معدل التأكل الظاهري سوف يكون صغيراً وذلك على الرغم من أن التأكل عند اللحام قد يكون عنيفاً .

ويجب التأكيد على أن امعان النظر في العينات الملحومة والتي تجري عليها الاختبارات التأكلية يكون في غاية الأهمية . وتجري الاختبارات التأكلية للعينات الملحومة بوحدة أو أكثر من الطرق الثلاث التالية :

١ - العين المجردة .

٢ - بتكبير السطح تكبيراً محدوداً مثلاً من عشرة إلى عشرين مرة .

٣ - اعداد السطح وصقله للفحص المجهرى للتكبير العالي لفحص وقياس نوع التآكل وعمقه .

أما مدى كفاءة الفحوصات التي تجري بعد الاختبارات التآكلية (خصوصاً تلك التي تجري بالعين المجردة أو بالتكبير المنخفض ، فإنها تعتمد إلى حد كبير على مدى التجهيز لسطح العينة والذي تم إجراؤه قبل اجراء اختبار التآكل . وتكون الفحوصات والتي يستخدم فيها التكبير المنخفض أكثر سهولة إذا كان لدينا السطح وقد سبق تجهيزه بحيث يكون أملساً . اما إحدى طرق اختبار اللحام من ذلك النوع المبين بالشكل رقم ٦ - أ فهو يتلخص في اجراء عملية برد اللحام مع الفلز الأصلي ثم اجراء عملية صنفرة له بالدرجات ١٢٠ ، ٤٠٠ ، ٦٠٠ . وأحياناً تجري هذه العملية على وجه واحد من أوجه العينة الملحومة وفي منطقة صغيرة فقط بالقدر الذي يسمح بفحصها في هذا المكان .

أيضاً يجب الإشارة إلى أن مقدار الفلز الأصلي المتداخل مع مادة اللحام يكون بالغ الأهمية . والآن إذا ما استخلمنا طريقة النقص في الوزن كاختبار تآكلي فإن فرص اكتشاف التآكل الموضعي (شكل ٦ - د ، ٦ - و) سوف تتحسن إذا تمكنا من جعل كمية الفلز الأصلي المتداخلة مع اللحام أقل ما يمكن أثناء عملية اللحام . وعلى الرغم من ذلك فإن الكثير من العناية . أن تؤخذ في الاعتبار من أن المناطق التي تعرضت لتسخين شديد أثناء اللحام لم تنس (شكل ٦ - و) . وعادة تبلغ العينة المأخوذة للاختبار التآكلي من حيث الحجم $\frac{1}{8}$ بوصة من حيث السمك على أن تشمل بوصة من اللحام ومعها من $\frac{1}{4}$ إلى بوصة من الفلز الأصلي من على كل جانب .

وهناك عامل آخر يؤثر على مقدار الفلز الأصلي المأخوذ في عينه الاختبار التآكلي وهو امكانية حدوث تآكل جلفاني . فمثلاً إذا كان هناك امكانية حدوث تآكل جلفاني بين الفلز الأصلي واللحام فإن مقدار هذا التآكل الجلفاني سوف يعتمد على المساحات النسبية لكل من الفلز الأصلي واللحام . فإذا كان اللحام يتصرف بطريقة انودية بالنسبة للفلز الأصلي (أي يكون ميله للتآكل أعلى) فإن معدل التآكل للحام سوف يزداد مع زيادة مساحة الفلز الأصلي (المساحة الكاثودية) بالنسبة لمساحة اللحام . وعليه فإن مثل ذلك اللحام سوف يتآكل بمعدل أكبر إذا ما تواجد في خزانات كبيرة عن معدل تآكله في العينة المجهزة لاجراء الاختبار التآكلي عليها .

وسوف يشمل أي اختبار تآكلي ثلاث خطوات : أولاً : تجهيز العينة ثانياً : تعريض العينة للوسط الأكل ثالثاً : تقييم التآكل الحادث للعينة التي اجري عليها الاختبار .

الأكسدة عند درجات الحرارة العالية :-

معظم المعلومات التي وردت في الجزء الأول من هذا المقال كانت عن التآكل في الأوساط السائلة . وهناك نوع آخر من التآكل شائع الحدوث وهو الأكسدة . ومقصود الأكسدة هنا هو التفاعل مع الغازات عند درجات الحرارة العالية (والتي تفوق على سبيل المثال ٦٠٠ إلى ٧٠٠°ف) . وليس من الضروري أن تكون هذه الغازات هي الاكسوجين فقط وسوف يشمل مفهوم الأكسدة هنا كل من السلفدة والكربنة إلى الخ أيضاً .

وتستخدم طريقة التغير في الوزن على عينات التآكل في هذه الحالة بطريقة ماثلة لتلك التي أشرنا إليها في الاختبارات ذات الأوساط الأكلة السائلة . أيضاً فإن تجهيز السطح يكون بالغ الأهمية تماماً كما كان في الاختبارات ذات الأوساط الأكلة السائلة . إلا أن الشكل الهندسي للعينة في

حالة اختبارات الأكسدة يكون أكثر أهمية . فمثلاً يمكن للحواف الحادة للعينة أن تؤثر على مدى التصاق الأكسيد المتكون بالعينة .

وعلى الرغم من أن ما يقاس في حالة اختبارات التآكل في الأوساط الآكلة السائلة هو مقدار النقص في الوزن ، فإن ما يقاس في حالة اختبارات الأكسدة هو مقدار الزيادة في الوزن نتيجة الأكسيد المتكون . وهذه الزيادة في الوزن للعينة الموضوعة تحت اختبار الأكسدة يمكن أن تعطي معلومات مفيدة وذلك شريطة ألا يفقد أي قدر من الأكسيد أثناء نقل العينة للوزن . وفي الاختبارات التي يراد بها قياس معدل الأكسدة في المصنع فإن الأكثر شيوعاً هو إزالة الأكسيد من على سطح العينة المؤكسدة ثم حساب معدل الأكسدة بطريقة مماثلة لتلك التي كانت تستخدم في حالة قياس معدل التآكل في الأوساط السائلة .

ومن الملاحظ أن اختبارات الأكسدة تتطلب زمناً أطول من اختبارات قياس معدل التآكل في الأوساط السائلة ولعل السبب في ذلك يرجع إلى أن معدل الأكسدة بطيئاً أو أنه بطيء لأنه يحتاج إلى زمن أطول لكي يصل إلى معدل ثابت للأكسدة . ويجب أن يكون مفهوماً أن الدورات الحرارية أثناء تشغيل المصنع يكون لها دور كبير في تحديد معدل الأكسدة . كذلك فإن معدل التمدد للأكاسيد عادة يكون مختلف عن معدل التمدد للفلز الأصلي ولعل هذا عامل من ضمن عوامل أخرى تؤدي إلى تحول الأكسيد إلى صورة قشور وانتزاع الأكسيد من على السطح مما يؤدي إلى تعرض سطح جديد لفعل الأكسدة . وعادة يتأكسد السطح الفلزي الجديد بمعدل أكبر من السطح الفلزي المغطى بطبقة الأكسيد . وعادة يتم فحص الأكسيد بواسطة العين المجردة أو المجهر الضوئي أو المجهر الإلكتروني وكذلك يجري تحليل للأكسيد المتكون لمعرفة تركيبه .

طرق أخرى :-

وتشمل هذه الطرق كل الاختبارات اللااتلافية (مثل الاختبارات باستخدام الموجات فوق السمعية ، باستخدام التيارات الدوامية ، باستخدام موجات الراديو) ومثل هذه الاختبارات وعلى الرغم من شيوع استخدامها في تحديد مدى جودة الانشاء والتشييد الا أنها يمكن أن تستخدم ايضاً كاختبارات لفحص التآكل الحادث في المصانع . فهذه الاختبارات لها القدرة لتحسس التآكل الموضوعي مثل التآكل التنفري والتآكل التشققي الاجهادي ولذلك قبل أن يستفحل أمرها إلى حد بعيد .

وعند تجميع التأثيرات الممكنة للتغيرات الحادثة في العملية أو عندما نكون بصدد دراسة الانهيار بسبب التآكل فإننا نعود مرة أخرى إلى البيانات الخاصة بنا وتلك المنشورة في الدوريات العلمية بهذا الخصوص . لأنه من المفيد تجميع أكبر قدر ممكن من المعلومات حول الموضوع الذي نحن بصدد دراسته . وفي جدول رقم ٣ هناك قائمة للتأكيد على العناصر التي يجب أن تؤخذ في الاعتبار أثناء اجراء هذا النوع من اختبارات التآكل . أما تأثير العوامل البيئية الأخرى مثل درجة الحرارة وسرعة الوسط الأكل فسوف نتناولها بالدراسة في مقال لاحق .

جدول رقم (٣)

العناصر التي يجب التأكد من تناولها بالدراسة في اختبارات التآكل

المادة :

- الاسم والدرجة .
- التحليل الكيماوي .
- الشكل الموجودة عليه أصلاً (سيقان - الواح - انابيب) .

- الحالة الميتالورجية (كالمعالجات الحرارية - التشكيل على البارد) .

العينة :

- الشكل والحجم .
- طريقة تجهيز السطح .
- طريقة التنظيف السابقة لعملية اجراء الاختبار .

التعريض للوسط الأكل :

- اسم الوسط الأكل وتركيبه . وإذا كان تركيب الوسط الأكل كنسبة مئوية فيجب ذكر هل هذه النسبة المئوية بالوزن أم بالحجم .
- حجم الوسط الأكل .
- درجة حرارة الوسط الأكل .
- ضغط الوسط الأكل .
- درجة التقليب للوسط الأكل .
- الرقم الهيدروجيني للوسط الأكل .
- زمن الاختبار وعدد مرات تغيير الوسط الأكل .
- نوع حامل العينة .
- مدى التغير في درجة الحرارة اثناء الاختبار .

التقييم :

- وصف لنواتج التآكل .
- طريقة التنظيف بعد اجراء الاختبار .

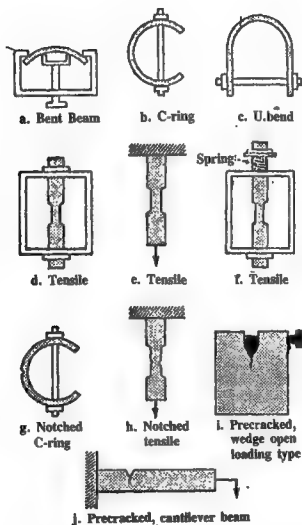
- معدل حدوث التآكل .
- مظهر. التآكل الحادث .
- هل يوجد أي تآكل موضعي مثل التآكل التنفري أو التآكل الشفقي ... الخ .

استخدام بيانات التآكل :

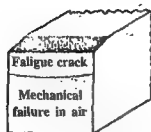
* كن حذراً في استخدام نتائج اختبارات التآكل لمجموعة من الظروف على تطبيقات تبدو مماثلة . فمثلاً لا يمكن أخذ المسألة على النحو التالي بما أنه ليس لدى نتائج أو بيانات عن معدل حدوث التآكل في وجود كبريتات الصوديوم فيمكن أخذها على أنها مشابهة لمعدل حدوث التآكل في وجود كبريتيد الصوديوم . لأن ذلك يؤدي إلى مشاكل كبيرة . كذلك يجب التأكيد على أنه لا توجد سبيكة شديدة المقاومة للتآكل في جميع الأوساط فإن لكل سبيكة مقاومة للتآكل في أوساط محددة ولذلك يجب باستمرار تحديد مواصفات الوسط الأكل .

* كن حذراً في ألا تكون جامداً فتستخدم أقصى معدل للتآكل . فإنه في الكثير من التطبيقات يكون معدل التآكل أقل من ٢٤ ملي بوصة في السنة يكون كافياً بينما معدل التآكل الأعلى من ذلك لا يكون مرغوباً فيه . ولذلك فإن استخدام هذا الرقم في بعض اختبارات الجودة والنوعية قد اكتسب شيوعاً متزايداً . ولكنه يستخدم فقط كمساعد ويجب على المهندس الجيد أن يفكر في كيفية الحصول على معدل التآكل لظروف التشغيل الخاصة بمادته وحسب فترة الحياة التشغيلية التي يريدها لمادته . فمثلاً لخزان تحليل فإن خطافات التعليق يمكن أن تصنع من سيقان قطرها ٥ بوصة ولهذا فإن معدل للتآكل عال يصل إلى ٦٠ ملي بوصة في السنة قد يكون أكثر اقتصاداً من استخدام مواد أكثر مقاومة لفعل التآكل . وإذا ما تواجد في نفس الخزان

ملف مستوى مصنوع من لوح سمكه ٠,٠٢ بوصة موضوع في نفس الخزان
فإن معدل للتآكل في الحدود ٦٠ ملي بوصة في السنة أو حتى ٢٤ ملي بوصة في
السنة سوف يكون خطيراً وفي مثل هذه الحالة يجب ألا يزيد معدل التآكل عن
٥ ملي بوصة في السنة ويجب أن يراعي ذلك عند اختيار مواد الانشاء والتشييد
لهذا الملف .



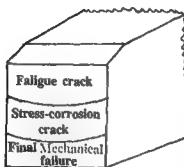
شكل (١) عينات مجهزة لاختبارات التآكل الشقي



a. Fractured in air

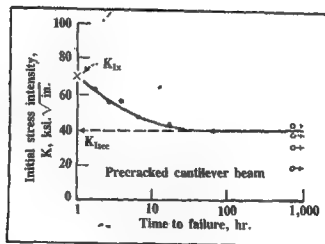


b. Fractured in air-
(Specimen too small-not
under plane-strain conditions)

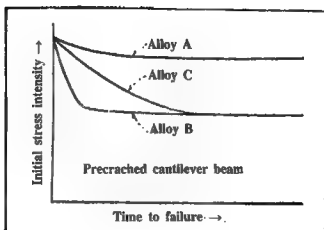


c. Stress-corrosion
test specimen

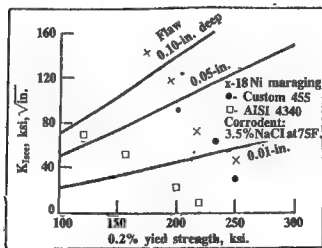
شكل (٢) : كابولي -
أو كمر ذات سطوح متشققة مختلفة



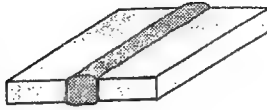
شكل (٣) : بيانات التآكل الشقي



شکل (٤)



شکل (٥)



تآكل متجانس



تآكل للفاز الاصمعي



تآكل للحام



تآكل منطقي عند درجات حرارة عالية



تآكل منطقي عن درجات حرارة عادية

شكل (٦) أنواع التآكل في اللحام

المطلب الرابع

السيطرة على التآكل

أولاً- السيطرة على العمليات الانتاجية للحد من التآكل :

يمكن تحقيق الكثير من الوفرة في تكاليف الانتاج عن طريق تقليص معدل حدوث التآكل الذي يحدث نتيجة لفعل الكيماويات وتغير الخواص الطبيعية للمتغيرات والظروف الموجودة داخل الخط الانتاجي .

هناك أربع طرق مختلفة للتغلب على التآكل وهي :-

١ - السيطرة على المتغيرات الخاصة بالعملية الانتاجية .

٢ - التصميم الهندسي الجيد .

٣ - بتطبيق الحماية في مجابهة التآكل .

٤ - بالاختيار الجيد لمواد الانشاء والتشييد .

ويمكن استخدام كل هذه الطرق في آن واحد في المصانع الكيماوية . وستعرض خلال هذه الدراسة لكيفية التحكم في معدل التآكل عن طريق التحكم في المتغيرات المؤثرة في العملية الانتاجية . وفي الجدول رقم (١) نجد بعض المتغيرات العامة والتي تؤثر في عملية التآكل وسوف نتناول كل منها على حدة بالتفصيل .

- تركيز المكون الرئيسي :

يزداد معدل التآكل لأي مادة عادة مع زيادة تركيز الوسط الأكل . وفي الشكل رقم (٦ - أ) هناك مثال على ذلك يمثل تآكل الحديد في حامض الهيدروكلوريك . وعلى الرغم من ذلك فإن معدل التآكل لا يزداد دائماً مع زيادة تركيز الوسط الأكل ، ويعتمد تأثير التركيز على المدى من التركيز المأخوذ محط الاعتبار ، ويمكن توضيح ذلك بالشكل رقم (١ - ب) والشكل رقم (١ - ج) واللذين يمثلان تآكل فلز الحديد في كل من حامض الكبريتيك وحامض النتريك على الترتيب .

جدول رقم (١)

متغيرات العمليات الانتاجية والتي تؤثر في معدل التآكل

- تركيز المكون الرئيسي .
- تواجد الشوائب .
- درجة الحرارة .
- درجة حموضة الوسط أو الرقم الهيدروجيني له .
- درجة التهوية .
- السرعة .
- تواجد المعوقات .
- طريقة التشغيل الابتدائي للخط الانتاجي وكيفية إيقافه عن العمل .

ولما كان التآكل الكهروكيميائي يتطلب حدوث تفاعلات آنودية وأخرى كاثودية فإن متغيرات العملية الانتاجية تؤثر على معدل التآكل لأنها في الوقت نفسه تؤثر على أحد التفاعلات السابقة أو عليها كلها . فعلى سبيل المثال يكون التفاعل الكاثودي الرئيسي عندما يتآكل الحديد في حامض غير عضوي هو تصاعد لغاز الهيدروجين وفقاً والمعادلة التالية :



وكلما كانت أيونات الهيدروجين متوافرة بصورة أكثر عند الكاثود كلما زاد معدل حدوث التفاعل الكاثودي . وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة معدل الذوبان الأنودي للفلز والذي يحدث وفقاً والمعادلة التالية :



وهذا ما يحدث بالفعل في ذلك المدى من التركيز المستخدم في حالة حامض الهيدروكلوريك . أما في حالة حامض الكبريتيك فإن أيونات الهيدروجين تزداد من حيث التركيز مع زيادة تركيز الحامض ويحدث ذلك إلى حد معين ثم تأخذ بعد ذلك في التناقص وكما هو موضح بالشكل رقم (٢) ومن هذا الشكل يمكن ملاحظة بوضوح التوافق بين تركيز أيونات الهيدروجين ومعدل حدوث التآكل شكل (١ - ب) وشكل (٢) . ولذا نجد أنه كثيراً ما يستخدم فلز الحديد للتعامل مع حامض الكبريتيك المركز في درجات الحرارة العادية . وفي مثل هذه الحالات فإن عناية خاصة يجب أن تبذل بحيث لا تتداخل أي مياه مع الحامض لأن ذلك سوف يؤدي إلى تخفيف الحامض وزيادة معدل التآكل . وفي كثير من العمليات يكون من الممكن التحكم في تركيب المنتج (على الأقل في بعض مراحل العملية الانتاجية) للحد من معدل التآكل . كذلك فإنه قد يكون من الممكن التخلص من المواد الأكلة دون التأثير إلى حد كبير على سير العملية التصنيعية . فعلى سبيل المثال : إذا كان من الضروري تواجده حامض معدني في عملية انتاجية ما فإن اختيار حامض الكبريتيك أو حامض النيتريك قد يحد من تكاليف مواد الانشاء والتشييد إلى حد كبير عما إذا استخدم حامض الهيدروكلوريك .

تأثير الشوائب : أحياناً يكون تأثير الشوائب تأثيراً سيئاً وأحياناً أخرى يكون تأثيرها جيداً من وجهة النظر التآكلية . ويكون تأثير هذه الشوائب جيداً عندما يكون في مقدورها أن تعمل كمعوق لعملية التآكل . ومن ثم يتسبب تواجدها في حدوث تناقص في معدل التآكل ويحدث ذلك طالما أن الشوائب

موجودة وبالكميات المناسبة لكي تقوم بعملها كمعوق بكفاءة . وإذا حدث الآن أن اختفت هذه الشوائب فجأة (كنتيجة لاستخدام مصدر جديد للمواد الخام) فإن التآكل الحادث الآن سوف يكون بمعدل أكبر وسوف يحدث من النتائج الخطيرة ما لا يمكن توقعه .

والآن إذا حدث في أحد العمليات الانتاجية وكان معدل التآكل أقل بكثير من معدل حدوثه وكما يتوقع له من الخبرة السابقة فإن ذلك يمكن اسناده إلى تواجد شوائب تعمل كمعوقات في عملية التآكل . وإذا حدث مثل هذا الموقف فلا بد من بذل الجهود لفهم ما يحدث بالضبط ولا يجب أن يكون التناول على النحو التالي : طالما أن معدل التآكل المتواجد في الخط الانتاجي صغير فلماذا اذن البحث والتنقيب ، وقد يكون الأمر كذلك إذا ظل الحال على ما هو . إلا أنه كثيراً ما يحدث غير ذلك . أما التأثير الخطر للشوائب فهو أكثر شيوعاً وأشد هذه الشوائب خطورة هي تلك الأيونات النشطة مثل أيون الكلوريد .

ويعد أيون الكلوريد مثال نموذجي لتلك الشوائب الخطرة لأنه يتداخل مع التفاعل الأنودي كذلك فإن أيون الكلوريد يكون ذا أثر فعال في تحطيم صفة السلبية التي تملكها بعض المواد مثل الفولاذ غير القابل للصدأ ويوضح الشكل رقم (٣) تأثير أيون الكلوريد وتأثير تركيزه على صفة السلبية التي يملكها الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (304) عندما يتواجد في حامض الكبريتيك . ومن هذا الشكل يتضح أن المدى الذي يملك فيه الفولاذ صفة السلبية (وهو ذلك المدى من الجهد والذي تكون فيه معدلات التآكل منخفضة) يتناقص مع زيادة تركيز أيون الكلوريد .

ويحدث ذلك عن طريق الانخفاض التدريجي للجهد اللازم لحدوث عملية التآكل التقري للفولاذ غير القابل للصدأ . وعادة يكون من الصعب التحديد بدقة أدنى مستوى من الشوائب يجب الوصول إليه لتفادي مثل هذه

المشاكل . ويرجع السبب في ذلك إلى أن مثل هذه المشاكل (التآكل التنفري والتآكل التشققي الاجهادي ...) تحدث دائماً بصورة موضعية . وفي مثل هذه الحالات فإنه يجب أن يتواجد تركيز معين من الشائب حتى يحدث الانهيار . وهذا ما يحدث بالفعل في حالة تآكل الشقوق والمواقع التي يمكن أن يحدث فيها تبخير . وفي كلتا الحالتين السابقتين فإنه يمكن الوصول بتركيز الشوائب إلى تراكيز أعلى لها عدة مرات عن تلك التي تتواجد بها في صلب المحلول . ويمكن للشوائب أيضاً أن تعجل من عمليات التآكل الأنودي بطريقة أخرى غير التأثير على صفة السلبية التي يملكها الفلز . فمثلاً تلك المواد التي يمكنها تكوين الأيونات المركبة (كأيون السيانيذ مثلاً) فإنه يمكنها تكوين مركبات معقدة حتى مع الفلزات النبيلة مثل الذهب والفضة . وبالتالي تسبب لها تآكل سريع . وهناك مثال آخر وهو تحول النحاس إلى المركب المعقد بين النحاس والأمونيا وعندما تتواجد الأمونيا (في وجود الأكسجين) كشائب . ولا تعزي التأثيرات المخربة لتواجد الشوائب إلى تداخلها مع التفاعل الأنودي . فعلى سبيل المثال يتسبب وجود أيونات الحديد في التعجيل بمعدل التآكل للحديد في الأحماض .

ويرجع السبب في ذلك إلى أن تواجد أيونات الحديد تهيء الفرصة لحدوث تفاعل كاثودي بديل (أو إضافي) وذلك عندما يحدث استقطاب قوى للتفاعل الكاثودي الأكثر شيوعاً وهو تعادل الهيدروجين . ويحدث عند الكاثود الآن اختزال لأيونات الحديد إلى أيونات الحديدوز وفقاً والمعادلة التالية :



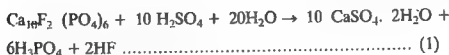
أما أيونات الحديدوز الموجودة في صلب المحلول فإنه يعاد اكسديتها من جديد إلى أيونات الحديد ومن ثم فهي تشكل إمداداً جديداً للتفاعل الكاثودي ويعجل بحدوث التآكل .

وفي المثال السابق كانت أيونات الحديد ذات تأثير مخرب ولكنها قد

تكون ذات جدوى في حالة الفولاذ غير القابل للصدأ في الأوساط الحامضية . ويرجع السبب في ذلك إلى أن أيونات الحديد تملك خواص مؤكسدة تمكنها من تحريك جهد التآكل إلى الاتجاه النبيل وبالتالي إلى منطقة السلبية . وما تقدم يتضح أن تأثير الشوائب هو تأثير نوعي للغاية ويتوقف على نوع مادة الانشاء والتشديد وكذلك على ظروف التشغيل .

ولا يعني تواجد شائب من المعروف عنه أنه يسبب مشاكل تآكلية أن وجوده بالضرورة سوف يعني ذلك ، فعلى سبيل المثال قد يحدث بين هذا الشائب وبين شوائب أخرى تداخل تحد من فاعليته . ويمكن توضيح ذلك بأخذ صناعة حامض الفوسفوريك بالطريقة الرطبة محطاً للدراسة ويتم العملية على عدة مراحل ، ولكنه يمكن اعتبارها ببساطة على أنها تفاعل بين معدن الأباتيت (والذي يتكون كلية من فوسفات الكالسيوم) مع حامض الكبريتيك لانتاج حامض الفوسفوريك والذي يتم تبخيره . وعادة يتواجد مختلطاً مع صخر الفوسفات فلوريد الكالسيوم وفي بعض الأحيان السيلكا وفي هذه الحالة يتفاعل الفلوريد مع حامض الكبريتيك ليكون حامض الهيدروفلوريك . ويتسبب تواجد حامض الهيدروفلوريك في المحاليل الساخنة لحامض الكبريتيك والفوسفوريك من زيادة خواصها التآكلية وهذا هو السبب في استخدام الـ Karbate في المراحل الأولى من عمليات التبخير حيث يكون معظم حامض الهيدروفلوريك ما زال متواجداً .

والآن يأتي دور السيليكا في هذا المثال ، فإذا ما تواجدت السيليكا فإنها قد تتحد مع حامض الهيدروفلوريك لتكون حامض الفلوروسيليك وهـ أقل خطورة من حامض الهيدروفلوريك نفسه . ويمكن تمثيل هذه التفاعلات بالمعادلات الكيميائية التالية :



ويوضح المثال السابق نموذجاً لشائب يتفاعل مع شائب آخر لكي يحد من أثره التآكلي . وللمثال السابق مغزى عملي مهم . فصخور الفوسفات يتم استخراجها من المناجم عبر العديد من المساحات في مختلف أرجاء العالم . والمصادر المختلفة لصخور الفوسفات (وفي بعض الأحيان الدفعات المختلفة من نفس المصدر) تحتوي على نسب مختلفة من السيلكا . وعندما تتغير الظروف من خام ذو محتوى عالٍ من السيلكا إلى آخر ذو محتوى منخفض من السيلكا فإن ذلك يسبب مشاكل تآكل عديدة في نفس الخط الانتاجي والذي كان يعمل بدون مشاكل عندما كانت نسبة تواجد السيلكا مرتفعة . ويمكن القول بجملة أن تأثير الشوائب متغير فإنه غالباً ما يكون معقد . وفي كثير من الأحيان فإنه لا توجد طريقة للتخلص منها بينما في بعض الأحيان الأخرى يمكن التخلص منها أو الحد من تأثيرها بإضافة بعض المواد الأخرى وعلى العموم فإن أولى الخطوات لتفهم دور الشوائب هو معرفة ما هي هذه الشوائب وبأي نسب تتواجد ومن أين تأتي .

درجة الحرارة تسجل التآكل : السيطرة على درجة الحرارة تعد من أحد الطرق الرئيسية للحد من التآكل . فزيادة درجة الحرارة تؤدي عادة إلى الزيادة في معدل التآكل . إلا أنه يوجد بعض الاستثناءات القليلة والتي يحدث فيها تناقص في معدل التآكل مع الارتفاع في درجة الحرارة .

وعنزي هذا التناقص في معدل التآكل إلى التناقص في محتوى الوسط الأكل من الأكسجين بفعل الارتفاع في درجة الحرارة (خصوصاً بالقرب من درجة الغليان) . فمثلاً تآكل الحديد في الماء عند درجة حرارة الغليان أو في ماء البحر يكون أقل من معدل تآكله عند درجات حرارية أقل من ذلك بقليل ويرجع السبب في ذلك إلى أن وجود الأكسجين يكون ضرورياً لإزالة استقطاب التفاعل الكاثودي . والآن إذا تم طرد الأكسجين من الوسط الأكل بالغليان فإن التفاعل الكاثودي سوف يتباطىء وهذا بدوره سوف يؤدي إلى

تناقص التفاعل الأنودي المفضى إلى عملية التآكل .

وعادة تكون درجة حرارة الفلز المتآكل أعلى مما هو مطلوب . ومثال ذلك مشاكل التآكل التي تحدث عند ظروف انتقال الحرارة وتوضيح ذلك دعنا نندرس المثال التالي :

في أحد العمليات الانتاجية كان المطلوب تنفيذ ملف أنبوبي مستو لتسخين خزان من حامض الكبريتيك المخفف إلى درجة حرارية مقدارها ١٤٠ درجة فهرنهايت . وكانت الاختبارات التي أجريت لتحديد معدل التآكل في نفس هذا الحامض وعند نفس الدرجة الحرارية قد بينت أن معدل التآكل تحت هذه الظروف أقل من خمسة ميللي بوصة في السنة (5 mpy) للفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (316) . وقد اعتبر هذا المعدل للتآكل معدلاً معقولاً . ومن ثم تم تصنيع ملف التسخين من هذه المادة . إلا أنه خلال شهور قليلة حدث انهيار تام للملف التسخين بفعل التآكل المتجانس والذي هاجم الملف عبر سمك الأنبوب المستخدم في تصنيعه في مساحات عديدة . ولقد اتخذ البحث في أسباب انهيار هذا الملف العديد من الاتجاهات . فلقد اتهمت الشركة المستخدمة لخزان الحامض مصنع ملف التسخين بأنهم لم يقوموا بتشبيده من الفولاذ غير القابل للصدأ وبالتالي نحى مشيدوا ملف التسخين على منتج الفولاذ بأنهم أمدهم بفولاذ من نوعية منخفضة وبالتالي دافع قسم التسويق بشركة انتاج الفولاذ بأن الفولاذ من نوعية جيدة وأنه لا بد أنه قد حدث تغير في ظروف التشغيل عن تلك الموضحة لهم أثناء عملية التصميم والتنفيذ وعلى الرغم من ذلك وحتى يكونوا في الجانب الأحوط فقد أحال قسم التسويق المشكلة برمتها إلى القسم الفني لدراساتها . وقد بينت الفحوصات للخران والملف أنه وعلى الرغم من أن صلب المحلول يكون حقيقة عند ١٤٠°ف فإن ضغط البخار داخل ملف التسخين يكون مرتفعاً إلى درجة أن الفلز الملامس لمحلول الحامض كان عند درجة حرارية مقدارها ٢١٠°ف . وبينت التجارب المختبرية لتحديد معدل التآكل تحت ظروف

انتقال الحرارة كذلك الحادثة للحرارة واللف وعند درجة حرارة مقدارها ٢١٠°ف للفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (316) أن معدل التآكل له كبير وأن انهياره كان متوقعاً . كذلك بينت هذه التجارب أن السبيكة رقم (٢٠) تمثل مادة انشاء وتشديد أكثر مقاومة للتآكل تحت ظروف التشغيل السابقة من الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (316) . ومن ثم تم احلال الملف القديم بآخر جديد مصنع من السبيكة (٢٠) ولا زال هذا الملف يعمل إلى الآن بكفاءة رغم مضي فترة زمنية مقدارها سبع سنوات .

ومن العوامل الأخرى التي يمكن أن تحد من حجم المشكلة ما يلي :

(أ) تقليل المحلول لخفض الفرق في درجات الحرارة بين سطح الفلز والحامض .

(ب) خفض ضغط البخار المستخدم كوسط للتسخين (وقد يتطلب هذا بدوره ملف أكبر) .

(ج) اضافة معوقات لخفض معدل التآكل أو تطبيق أي نوع من الحماية ضد التآكل على ملف التسخين .

وبما تقدم يتضح أن الأفضل من وجهة النظر الاقتصادية هو تغيير مادة الانشاء والتشديد للملف التسخين . وهناك مشكلة أخرى تشابه المشكلة التي سبق اثارها وتحديث بصفة متكررة في حالة السخانات المغورة في المحاليل . وهذه المشكلة نجدها موضحة بالشكل رقم (٤) . ومن هذا الشكل يتضح أنه لدينا مشكلة تماثل تلك التي سبق توضيحها ولكن لدينا الآن مشكلة اضافية فعند مدخل البخار إلى داخل ملف التسخين والمثل بالنقطة (أ) تكون درجة حرارة الفلز أعلى بكثير من أي نقطة أخرى تتواجد على طول ملف التسخين ، ويعزي ذلك إلى السببين التاليين :-

١ - أنه عند هذه النقطة يتواجد أدنى معدل للانتقال الحراري عبر

سطح الأنبوب المستخدم في ملف التسخين .

٢ - أن هذه النقطة تمثل أسخن نقطة للبخار أثناء رحلته خلال ملف التسخين . ولذلك فإننا نجد أنه في بعض الأحيان وكما هو مبين بالشكل رقم (٤) أن المحلول يأخذ في الغليان حول هذه النقطة وذلك على الرغم من كون باقي المحلول ما زال عند درجة حرارة أدنى بكثير من درجة الغليان . ومن ثم وحتى يكون التصميم جيداً فإنه يفضل استخدام أنبوب ذو مقطع أسمك أو تشييده من مادة أكثر مقاومة للتآكل أو جعل المنطقة بين $a - a$ يمكن ملاحظة أن معدل التآكل ضد نقطة الالتقاء بين المحلول والهواء كالنقطة (أ) في الشكل رقم (٤) تكون أكبر وذلك بسبب الاختلاف في تركيز الأكسجين حتى ولو لم يحدث ذلك نتيجة درجة الحرارة .

الرقم الهيدروجيني كعامل مؤثر على عملية التآكل : -

تتوقف درجة حموضة الوسط على تركيز أيون الهيدروجين به (H^+) ، أما الأس أو الرقم الهيدروجيني (pH) فإنه يرتبط بتركيز أيونات الهيدروجين وفقاً والمعادلة التالية :

$$pH = - \log (H^+)$$

وكلما ازداد تركيز أيون الهيدروجين ازدادت درجة حموضة الوسط وقل الرقم الهيدروجيني له .

أما المحاليل المتعادلة فهي تملك رقم هيدروجيني $pH = 7$ ، بينما تلك المحاليل التي تملك رقم هيدروجيني أعلى أو أقل من ذلك فإنها تكون قاعدية أو حمضية على الترتيب .

وبعد الرقم الهيدروجيني من العوامل بالغة الأهمية في تحديد معدل التآكل والسيطرة على التآكل . ومن الأمثلة الشائعة في هذا الخصوص عملية

معادلة حامض باستخدام قلوي لرفع الرقم الهيدروجيني للوسط وبالتالي الحد من خواص التآكلية إذ أن كافة مواد الانشاء والتشييد تقريباً تقاوم فعل القلويات لكنها تتأجم بسهولة بفعل الأحماض .

ويكون الرقم الهيدروجيني أيضاً ذو تأثير كبير على مقاومة المواد في مجابهة التآكل الاجهادي التشققي وتآكل التنقر . وهذه التأثيرات تكون في العادة معقدة ونوعية ، ولذلك فإنه ليس من الحكمة تعميم ذلك دون تحديد لنوعية الوسط أو نوعية المادة . ولعل قد حان الحين الآن للتعريف بمخطط بوربيه (Pourbaix Diagram) وهو ذلك المخطط الذي يربط امكانية حدوث التآكل بالرقم الهيدروجيني للوسط الأكل مع الفرق في الجهد بين الفلز النقي وأيوناته الموجودة في الوسط . ويمكننا هذا المخطط من معرفة عما إذا كان التآكل ممكن الحدوث عند رقم هيدروجيني معين أو لا . ويهتم هذا المخطط بالاتزان الترموديناميكية وليس بما حدث بالفعل . وعلى الرغم من ذلك فإن مخطط بوربيه يمكن أن يعطينا تصوراً معقولاً لما يمكن أن يحدث بين الفلز والوسط الأكل وهي تعطينا فكرة عن كيفية حدوث التآكل وكيف يمكن الحد منه أو تجنبه .

أما مخطط بوربيه للحديد في الماء فنجد أنه موضحاً بالشكل رقم (٥) وفي هذا المخطط يمكن ملاحظة وجود مناطق للتآكل وأخرى للحصانة من التآكل وثالثة للحصانة . ومثل هذا المخطط يكون مفيداً للتعرف على الطرق للسيطرة على التآكل . فمثلاً إذا ما أخذنا تآكل الحديد في الماء المتعادل ($pH = 7$) حيث يكون جهد التآكل مساوياً - ٤,٠ فولت والآن إذا ما رجعنا إلى مخطط بوربيه في حالة الحديد المتواجد في الماء والممثل بالشكل رقم (٦) فنجد أن هذه الظروف تحددها النقطة (x) ، ومنها نجد أن المعلومات الترموديناميكية توضح امكانية حدوث التآكل عند هذه النقطة ويبرهن التطبيق العملي على ذلك (حيث يصدأ الحديد في الماء) . إلا أنه يمكننا ملاحظة من مخطط بوربيه

أن الحديد يمكن أن يكتسب حصانة في مجابهة التآكل إذا غيرنا الجهد الخاص به إلى -0.8 فولت ويمكن إجراء ذلك باستخدام دائرة كهربية خارجية (وكما هو الحال في الحماية الكاثودية) - أيضاً يتضح من هذا المخطط أنه من الممكن اختزال معدل التآكل إلى حد كبير وذلك عن طريق نقل الفلز من مساحة التآكل إلى المساحة السلبية (أي نقل الجهد إلى جهد = صفر أو أكثر من ذلك) . ويمكن إجراء ذلك أيضاً باستخدام دائرة كهربية خارجية مع ربط الفلز هذه المرة بالأنود (أي إجراء حماية أنودية) . أيضاً يمكن حماية الحديد من التآكل بطريقة ثالثة وذلك عن طريق زيادة الرقم الهيدروجيني للماء المتعادل عن طريق إضافة قلوي .

والحماية الأنودية وكذلك زيادة الرقم الهيدروجيني يمكن أن يكونا خطرين إذا ما استخدم كطريقة للحماية ضد التآكل ، ويرجع السبب في ذلك إلى أنه إذا ما تغيرت الظروف لتحريك النقطة (x) في اتجاه الخط A, B (في الشكل رقم ٦) فإن الاستعداد للتآكل يزداد (ولا يمكن توضيح ذلك من مخطط بوربييه البسيط ولكن يمكن التنبؤ به من الحسابات الخاصة التي تستخدم لتطويره) وإذا اقتربت الظروف المحيطة بالفلز الخط (AB) لكنها لم تغيره فإننا نكون قد وضعنا الفلز في ظروف أسوأ مما كان مبتدئاً بها . أيضاً فإن الخط الفاصل بين منطقة التآكل ومنطقة السلبية يكون مفضياً إلى التآكل الموضعي مثل تآكل التنقر . ويتوافر مخطط بوربييه لفلزات أخرى غير الحديد وفي الشكل رقم (٧) نجد هناك نماذج لمخطط بوربييه لكل من الفلزات التالية : التنتالوم ، التيتانيوم ، الألومنيوم ، المنجنيز . وتتوافق هذه المخططات مع المعلومات المعروفة جيداً نتيجة للخبرة العملية في أن التنتالوم يكون نسبياً خاملاً بينما يقاوم التيتانيوم مدا عريض من التغير في الظروف أما الألومنيوم فهو متردد (ولذلك فهو يهاجم بكل من الأحماض والقلويات وعلى مدا عريض من الظروف) أما الماغنسيوم فهو فلز نشط عبر مدا عريض من الظروف .

تأثير التهوية على تآكل الفلزات :

يمكن أن يسبب توافر الأكسجين عادة على صورة هواء زيادة أو نقص في معدل التآكل كما يمكن لتوافره الا يكون له أي تأثير على الاطلاق على معدل حدوث التآكل . ويمكن مناقشة تأثير الأكسجين على تآكل الفلزات بصورة أفضل إذا ما تم تصنيف هذه الفلزات إلى قسمين : القسم الأول ويشمل تلك الفلزات التي تملك صفة السلبية (كالحديد على سبيل المثال) وتلك الفلزات التي لا تملك هذه الصفة (كالتحاس) . فالفلزات التي لا تملك صفة السلبية والتي تكون عرضة للتآكل فإنها عادة تتآكل بمعدل أسرع إذا ما زاد محتوى الوسط الأكل من الأكسجين . ومن ناحية أخرى فإن معدل التآكل للفلزات التي تملك صفة السلبية يزداد أيضاً عادة إذا كانت تتآكل بالفعل بصفة نشطة ومثال ذلك المثال الموضح بالشكل رقم (٨) وبحسن بنا الآن توضيح الفارق بين ازالة التهوية وعدم التهوية والتهوية وجميع هذه الظروف نجدها موضحة بالشكل رقم (٨ أ) ، (٨ ب) ، (٨ جـ) على الترتيب . فالمواد التي تكون في الصورة السلبية عادة لا تتأثر بزيادة تركيز الأكسجين اما إذا كانت الظروف المحيطة بالفلز تقع على الخط الفاصل بين الصورة السلبية والصورة النشطة له فإن توافر الأكسجين يتسبب في ميل الميزان ناحية السلبية . ومما تقدم يتضح لنا أن ظروف البيئة (من حالة التهوية وعدم التهوية) يمكن أن يكون لها تأثير معاكس ويمكن توضيح ذلك بالبيانات الموجودة بالشكل رقم (٩) .

تأثير سرعة الوسط الأكل :

لكي نفهم تأثير سرعة الوسط الأكل على معدل التآكل فإننا يجب أن نذكر أن عملية التآكل يتحكم فيها الاستقطاب الذي يحدث عند الأنود وذلك الذي يحدث عند الكاثود ويتسبب وجود الاستقطاب في خفض سرعة كل من التفاعل الأنودي والتفاعل الكاثودي . وهناك نوعين من الاستقطاب

أحدهما يشار إليه باستقطاب التنشيط والآخر يشار إليه باستقطاب التركيز .
وينشأ استقطاب التنشيط من بطء خطوة التفاعل الكيميائي الحادث عند
الأنود أو عند الكاثود . فعلى سبيل المثال قد يكون هذا التفاعل مجرد انتقال
الالكترونات أما استقطاب التركيز فإنه ينشأ نتيجة بطء خطوة انتقال الكتلة
أو بعبارة أخرى صعوبة حدوث الانتشار للأيونات في أو إلى القطب المعني
بحيث يؤدي هذا إلى تباطؤ التفاعل الأنودي أو التفاعل الكاثودي . وهذه
الأنواع من الاستقطاب عندما تطبق على التفاعل الكاثودي نجدها موضحة
بالشكل رقم (١٠أ) ، (١٠ب) أما الاتحاد بينهما فنجد موضح بالشكل
رقم (١٠جـ) ولكن ماذا يمكن أن يفعل هذا الاستقطاب نحو تأثير سرعة
الوسط الأكل ؟ فباديء ذي بدء يمكننا القول بأن السرعة ليس لها أي تأثير إذا
كان الفلز يقع تحت تأثير استقطاب التنشيط فقط أما إذا كان الفلز واقع تحت
استقطاب التركيز وكان تفاعل التآكل الخاص به من النوع الذي تحكمه خطوة
الانتشار فإن سرعة الوسط الأكل يكون لها تأثيرات كبيرة وإذا ما أخذنا الآن
تلك الفلزات التي تملك صفة السلبية في بعض الأوساط الهامة وتلك التي لا
تملك هذه الصفة أيضاً فنجد أن تلك الفلزات التي لا تملك صفة السلبية
عندما يكون تآكلها تحت سيطرة خطوة الانتشار فإن زيادة سرعة الوسط الأكل
يقلل من صعوبة الانتشار وذلك عن طريق توفير مدد غزير من الأيونات
الواجب اختزالها وإزالة نواتج عملية الاختزال وتكون النتيجة في هذه الحالة
زيادة معدل التآكل وكما هو واضح من الشكل رقم (١١أ) ويتسبب إبطال
عملية التحرر من الاستقطاب في حدوث تأثير يتخطى النقطة (x) في شكل
رقم (١١أ) لأن التفاعل التآكلي في هذه الحالة يكون تحت تأثير استقطاب
التنشيط الحادث عند الأنود ولذلك نجد أنه إذا ما زادت السرعة عن تلك
الحدود فإن ذلك لن يغير من معدل التآكل . والآن إذا ما أخذنا حالة فلز
يملك صفة السلبية يتآكل ويكون التفاعل الكاثودي الخاص به واقع تحت
سيطرة خطوة الانتشار فإنه يمكن أن يتصرف على نفس الوتيرة فيزداد معدل

التآكل الخاص به مع زيادة سرعة الوسط الأكل ولكنه فجأة نجد أنه يتحول من الصورة النشطة إلى الصورة السلبية مما ينجم عنه تناقص مفاجيء في معدل التآكل كما هو مبين في الشكل رقم (١١ ب) وبالنسبة للفلزات النشطة والتي لا تملك صفة السلبية وتكون عرضة لعملية التآكل فإنه قد يكون من المفيد الحد من سرعة الوسط الأكل . اما في حالة المواد التي تملك صفة السلبية فإن تأثير السرعة يكون معقداً للغاية إلى درجة أنه لا يكون من الممكن تحديد تصرف الفلز دون الحصول على بيانات دقيقة عن المدى المأخوذ محط الاعتبار . ويجب أن يكون معلوماً أنه في خلال المناقشة التي تقدمت فإننا قد افترضنا أنه لا توجد الفرصة لحدوث تآكل البري . وعادة يكون من الصعب تحديد متى يحدث تآكل البري . وتساعد السرعات العالية في تجنب تآكل التنقر . وتتكون النقر غالباً تحت الترسبات الصلبة . وتسبب السرعات العالية في الحد من فرص تكون مثل هذه الترسبات وبالتالي تحد من التآكل التنقري .

وأدنى سرعة يمكن استخدامها في التطبيقات العملية عندما يتوقع حدوث التآكل التنقري وكما هو الحال في الفولاذ غير القابل للصدأ في ماء البحر هي عشرة أقدام لكل ثانية . وهناك ميزة أخرى للسرعات العالية في أنها تسبب في تزويد السطح الفلزي المعرض للتآكل بامدادات كافية من معوقات التآكل تحد من سرعة حدوث التآكل .

معوقات التآكل :

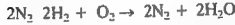
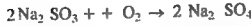
المعوق هو مادة يمكنها عندما تتواجد بكميات ضئيلة في الوسط الأكل الاقلال من معدل حدوث عملية التآكل ويمكن تصنيف المعوقات بعدة طرق فمثلاً يمكن تقسيمها من حيث التركيب إلى معوقات عضوية وغير عضوية كما يمكن تصنيفها من حيث ميكانيكية أداؤها إلى معوقات أنودية ومعوقات كاثودية كذلك فإنه يمكن تصنيفها حسب الطور الذي تعمل فيه إلى معوقات تعمل في

الطور السائل ومعوقات تعمل في الطور البخاري . إلا أنه أثناء هذه الدراسة فإننا سوف نصف معوقات التآكل إلى أربعة أقسام هي : المعوقات الأنودية ، المعوقات الكاثودية ، معوقات الامتزاز (Adsorption) والمعوقات التي تعمل في الطور البخاري .

والمعوقات الأنودية هي تلك المعوقات الذي يتركز دورها في تعويق التفاعل الأنودي (انظر شكل ١٢) وهي عادة اما أن تكون (١) عوامل مؤكسدة (كالكرومات والنترات وأملح الحديدك) والتي تعجل من اكتساب الفلز لصفة السلبية ، أو (٢) مكونات الأغشية والتي تترسب على صورة غير قابلة للذوبان تغطي المساحات الأنودية (مثال ذلك القلويات والفوسفات والسيليكات والبنزوات) وعادة يقال للمعوقات الأنودية بأنها معوقات خطرة - خصوصاً النوع المؤكسد منها - لأنه يمكن مطلوباً منها في هذه الحالة أن تحمي المساحات الأنودية كلها وبطريقة فعالة . لأنه إذا ما تواجدت مساحة أنودية صغيرة غير محمية فإن هذه المساحة سوف تتآكل الآن بمعدل كبير (لتكون نفرة) ويرجع السبب في ذلك إلى كبر المساحات الكاثودية نسبة إلى المساحة الأنودية (يلاحظ أن معدل التآكل دالة في كثافة تيار التآكل) . وهناك مشكلة أخرى تواجه المعوقات الأنودية من النوع المؤكسد وتتخلص هذه المشكلة في أن هذه المواد المؤكسدة يمكنها الحد من الاستقطاب الحادث من التفاعل الكاثودي وبالتالي التعجيل بعملية التآكل وذلك قبل أن تتمكن من اكساب المساحات الأنودية كلها صفة السلبية . اما المعوقات الكاثودية فهي تلك المعوقات التي تؤخر من التفاعل الكاثودي (انظر شكل ١٢) . وهي تنقسم إلى ثلاثة أنواع رئيسية :

١ - كاسحات الأكسجين وهي تلك التي تزيل الأكسجين المتواجد في الوسط الآكل وبالتالي تمنع عملية الاستقطاب الحادث عند الكاثود ويعتبر كبريتيت الصوديوم والهيدرازين نموذجين شائعين لكاسحات الأكسجين من

الوسط الآكل ويحدث التفاعل بينهما وبين الأكسجين حسب المعادلتين التاليتين :



وتكون هذه الكاسحات أكثر فاعلية في الوسط المتعادل وتلك الأوساط ذات الحموضة المحدودة إلا أنها تكون غير فعالة في محاليل الأحماض القوية حيث يكون التفاعل الكاثودي الأساسي هو تصاعد الهيدروجين . ويستخدم كل من كبريتيت الصوديوم والهيدرازين في المجموعات المخلقة خصوصاً المراحل البخارية . ويجب التنويه إلى أن مثل هذه المعوقات يمكن أن تكون هدامة وخطيرة .

عند استخدامها في بعض أنواع الفولاذ غير القابل للصدأ خصوصاً عندما تكون الظروف المحيطة به على الخط الفاصل بين الصورة النشطة والصورة السلبية (تناقص محتوى الوسط من الأكسجين يؤدي إلى امالة الميزان ناحية الصورة النشطة فيحدث التآكل) :

٢ - مصمحات تصاعد الهيدروجين (كأيونات بعض الفلزات الثقيلة كالزرنيخ والانتيمون) والبزموث) والتي تؤخر من عملية إزالة استقطاب الهيدروجين ومعنى ذلك أنها تؤخر التفاعل التالي :



وتكون هذه المعوقات فعالة في تلك الأوساط ذات الرقم الهيدروجيني المنخفض ولكنها تكون غير فعالة عندما يكون التفاعل الكاثودي الغالب هو اختزال الأكسجين (كالمحاليل المتعادلة) وفي بعض الأحيان يمكن أن تكون هذه المعوقات مؤذية خصوصاً إذا كان الفلز معرض للاصابة بما يسمى مرض الهيدروجين (أو الهشاشة بفعل الهيدروجين) لأن مثل هذا النوع من

المعوقات يزيد فرصة انتقال الهيدروجين إلى داخل الفلز لأنه يعوق انطلاق الهيدروجين بعيداً عن سطح الفلز .

٣ - مكونات الأغشية غير القابلة للذوبان على الكاثود بحيث تنقص من المساحات الكاثودية الفعالة . ومن أمثلة هذا النوع من المعوقات بيكربونات الكالسيوم عند اضافتها إلى محلول متعادل أو قلوي خفيف يعمل به فلز الحديد حيث تتحول إلى كربونات الكالسيوم غير القابلة للذوبان والتي ترسب على سطح الحديد مكونة لغشاء واق .

والمعوقات الكاثودية معوقات غير خطيرة لأنها لا تتسبب في زيادة معدل التآكل إذا ما تواجدت بكميات غير كافية وكما هو الحال في المعوقات الأنودية . وعادة تكون المعوقات الكاثودية أقل فاعلية من المعوقات الأنودية .

أما معوقات الامتزاز فهي تتحكم في معدل حدوث التآكل عن طريق التأثير على أي من التفاعل الأنودي أو التفاعل الكاثودي أو كلاهما (انظر شكل ١٢) وعادة تكون معوقات الامتزاز هذه عبارة عن مركبات عضوية إلا أن ميكانيكية تعويقها لعملية التآكل لا زالت حتى الآن قيد البحث ولكن يمكن القول بأن عملية التعويق في هذه الحالة تتم نتيجة امتزاز المعوق عند المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية مما يقلص من حجمها وبالتالي يحد من عملية التآكل . وعادة تستخدم معوقات الامتزاز في الأوساط الحامضية (مثل عمليات التخليل Pickling للفلزات) وخزانات تخزين الأحماض . ومن أمثلة هذا النوع من المعوقات تلك المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعات قطبية في جزيئاتها (كالأمينات) أما المعوقات التي تعمل في الطور البخاري فهي تملك ضغط بخاري مرتفع مما يمكنها من الانتشار في الجو ثم يحدث لها بعد ذلك عملية امتزاز على المسطوح الفلزية الموجودة في الجوار القريب من مجال تأثيرها . وهي تماثل من حيث الخواص معوقات الامتزاز . وهي تستخدم لتجنب التآكل في الأجواء المتعادلة والأماكن المغلقة كمخازن

المنتجات الفلزية وأثناء عمليات الشحن وفي الحالة الأخيرة فإنه يمكن وضع المعوق بجانب المنتجات الفلزية على صورة مسحوق كما يمكن رشه على الفلز على صورة محلول . وهناك اتجاه جديد في استخدام هذا النوع من المعوقات وهو يتلخص في غمر العبوات المستخدمة في تعبئة تلك المجسمات الفلزية في محلول المعوق ومن أمثلة هذا النوع من المعوقات املاح الأمينات والمورفولين وبنزوات الصوديوم .

وتعد المعوقات من الطرق المعروفة الآن للحد من التآكل وهي عادة تستخدم في المجموعات المغلقة . ويجب توجيه عناية خاصة عند استخدام المعوقات الخطرة كما يجب التنبيه إلى أن هذه المعوقات أحياناً ما تكون لها جوانب مؤذية كما أنها يمكن أن تؤدي إلى : -

- التداخل مع المنتج المراد انتاجه (خصوصاً في صناعة انتاج الأغذية) .

- يمكن أن تنتقل هذه المعوقات إلى جزء آخر من الخط الانتاجي حيث يمكنها هناك زيادة معدل التآكل .

- يمكن لهذه المعوقات أن تعوق التفاعل المراد اجراؤه في الوحدة الانتاجية . ومثال ذلك في عملية تحليل الفلزات فقد يؤدي استخدام المعوقات إلى تقليص معدل ازالة القشور إلى الدرجة التي تجعل استخدامها لا معنى له .

طريقة التشغيل الابتدائي والايقاف للخط الانتاجي : -

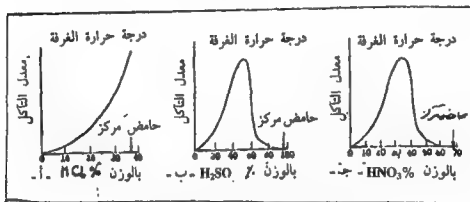
العديد من مشاكل التآكل لا تولد أثناء تشغيل الخط الانتاجي بصورة مستمرة . ولكن هذه المشاكل تنجم عندما يحدث عدم انتظام في ظروف التشغيل خصوصاً في مرحلة التشغيل الابتدائي ومرحلة الايقاف عن العمل . اما مشاكل التشغيل الابتدائي فعادة تكون مرتبطة بالدرجات الحرارية المرتفعة

أكثر من اللازم أثناء التشغيل وكذلك التغير في تركيز الوسط الآكل وعدم التوزيع المتساوي للمعوقات أيضاً عدم الازالة التامة للأكسجين عندما يكون ذلك ضرورياً . اما مشاكل الايقاف فهي عادة تكون مرتبطة بالتنظيف الغير متماثل لأجزاء الخط الانتاجي لازالة مستبقيات عمليات التشغيل . وقد يكون ذلك مؤذياً في التعجيل بالتآكل الموضعي (كتآكل التنقر الذي يحدث لأنابيب من الفولاذ غير القابل للصدأ تركت للتصفية ببطء دون تنظيف) .

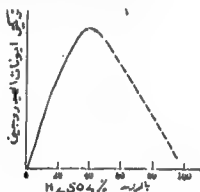
على أن مشاكل الايقاف لا ترتبط كلية بالبيئة المحيطة ولكن في بعض الأحيان تكون درجة الحرارة المستخدمة مرتفعة بقدر كاف إلى درجة أنها تحدث تغير في البناء البللوري لمواد الانشاء والتشديد ويؤدي ذلك إلى جعل هذه المواد أكثر عرضة للتآكل عند درجات حرارة أقل فعلى سبيل المثال التآكل فيما بين الحبيبات وفي بعض الأحيان التآكل التشققي الاجهادي يحدث على هذا النحو وفي مثل هذه الظروف يكون من المهم عملياً ازالة تلك المواد الأكلة إذا كان من غير الممكن تجنب زمن الايقاف . كذلك فإن التنظيف الغير صحيح للوحدات الانتاجية يمكن أن يؤدي إلى مشاكل تآكل جسيمة خصوصاً إذا ما استخدمت مادة للتنظيف غير مناسبة فمثلاً تنظيف الوحدات المصنوعة من الفولاذ غير القابل للصدأ بحامض الهيدروكلوريك يكون خطراً لأن حامض الهيدروكلوريك الزائد يمكن أن يسبب تآكل الشقوق أو تآكل التنقر . ولذلك يجب أن توجه عناية خاصة في أن المستبقيات للمواد المستخدمة في عملية التنظيف لا تعجل من عملية التآكل عندما تعود الوحدة الصناعية سيرتها الأولى من التشغيل فمثلاً استبقاء كميات ضئيلة من أيون الكلوريد من عملية تنظيف استخدم فيها حامض الهيدروكلوريك يمكن .. أن تسبب تآكل تشققي اجهادي عندما تعود الوحدة من جديد للعمل عند درجات حرارة عالية .

كذلك فإن مشاكل الايقاف يمكن أن ترتبط بسوء التصميم فمثلاً استبقاء كميات صغيرة من الوسط الآكل يمكن أن تكون ضارة للغاية لأن

تراكيز الشوائب بها يمكن أن يزداد نتيجة لعملية التبخير كما أن ترسب
المعلقات يمكن أن يحدث في هذه الظروف الساكنة مما يهيئ ظروف مثالية
لحدوث كل من التآكل التنقري وتآكل الشقوق .



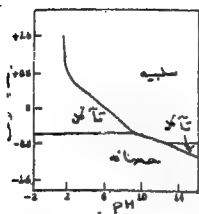
شكل (١) تأثير تركيز الأحماض المختلفة على تآكل الحديد



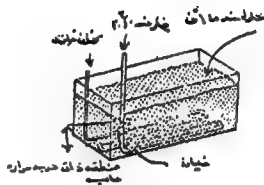
شكل (٢) تأثير تركيز الأحماض على تركيز أيونات الهيدروجين



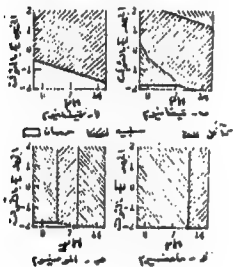
شكل (٣) تأثير أيون الكلوريد على الاستقطاب بالأنود



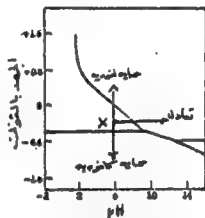
شكل (٥) مخطط يوربي بين الظروف



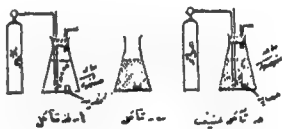
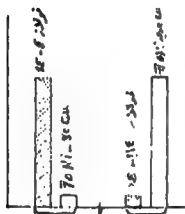
شكل (٦) تآكل يحدث في المنطقة ذات درجة الحرارة العالية



شكل (٧) الظروف الفيزية لحدوث التآكل

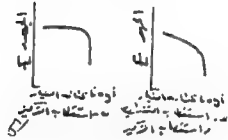
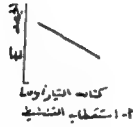


شكل (٨) مخطط يوربي بين ظروف السيطرة على التآكل

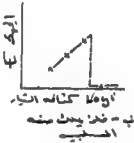
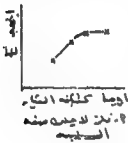


شكل (٩) تأثير التهوية تؤثر على معدل التآكل

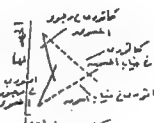
شكل (١٠) تأثير التهوية تؤثر على معدل التآكل



شكل (١٠) تأثير الاستقطاب الكاثودي



شكل (١١) تأثير السرعة على معدل التآكل



شكل (١٢) تأثير المعوقات في منحنيات الاستقطاب

ثانياً : التصدي للتآكل بالتصميم الهندسي الجيد

الكثير من كلفة التشغيل يمكن توفيرها في المصانع الكيماوية بصفة خاصة بالتصدي للتآكل خلال خطوة تصميم خطوط الانتاج والوحدات الصناعية وقبل خطوة التشييد والتنفيذ .

وكل من التآكل الجلفاني وتآكل البري والتآكل التشققي الاجهادي يمكن التصدي لها والسيطرة عليها بالتصميم المناسب للوحدات الصناعية . وهناك طرق وحلول مثل اللحام وتلافي نهايات الحبيبات والحرص على التصفية الجيدة يمكن تحقيقها بالتصميم المناسب .

تآكل الشقوق Crevice Corrosion :

لقد سبق لنا شرح ميكانيكية تآكل الشقوق في مقال سابق . وحل مشكلة هذا النوع من التآكل من الناحية التصميمية يكمن ببساطة في تحقيقه عن طريق تلاقي وجود الشقوق كلما أمكن ذلك . وفي الشكل رقم (١) نوضح بعضاً من الترتيبات المثيرة لمشاكل هذا النوع من التآكل وكيفية مقاومتها .

ويصبح تواجد الشقوق في المنشأ الهندسي ذو أثر ضار وذلك إذا ما تعرضت هذه الشقوق لعمليات الإبتلال والجفاف بصفة تبادلية وذلك لأن الوسط الأكل يمكن له أن يستبقي داخل هذه الشقوق ويزداد من حيث التركيز لتبخّر المذيب . وذلك على الرغم من أن زيادة التركيز قد لا تسبب زيادة معدل التآكل في بعض الحالات .

فمثلاً يزداد معدل التآكل لفلز الحديد مع زيادة التركيز في حالة حامض الهيدروكلوريك . بينما يتزايد معدل التآكل لفلز الحديد مع تناقص التركيز في

حالة كل من حامض النيتريك وحامض الكبريتيك . ويمكن حدوث عملية التخفيف هذه للأوساط الأكلة المركزة المتواجدة داخل الشقوق إذا ما تعرضت من جديد لعمليات الغسيل خلال دورات التنظيف ومن المشاكل التي يمكن التغلب عليها بتحسين التصميم المشكلة التالية : وهي إذا كان من الضروري للوحدة الصناعية أن يتم تصفيتها تماماً مما تحتويه من وسط أكل بحيث لا يستبقي بها أي كميات ولو صغيرة تبقى فيه ساكنة وتكون ذات أثر خطير على الوحدة نفسها إذ أن هذه الكميات يمكن لها أن تزداد من حيث التركيز في الشوائب الموجودة بها بواسطة عملية التبخر أضف إلى ذلك ما يمكن أن يترسب من رواسب كانت أصلاً معلقة بالوسط الأكل مما يعيق ظروفاً مثالية لحدوث تآكل التفرغ فإن ذلك يمكن تحقيقه بأي من الطرق الموضحة بالشكل رقم (٧) .

التآكل الجلفاني Galvanic Corrosion :

التآكل الجلفاني أيضاً سبق لنا التعرض له في مثال سابق ولكنه بإيجاز عبارة عن تكون خلية تآكل جلفانية ناشئة من وجود فلزين مختلفين من حيث النشاط الكهروكيميائي في حالة تلامس ، مما يتيح الفرصة لنشوء فرق في الجهد بين هذين الفلزين إذا ما تعرضا لفعل الكتروليت ما . وهذا الفرق في الجهد المتولد بين الأزواج المختلفة من الفلزات يمكن قياسه وتحديد قيمته في الأوساط المختلفة .

والسلسلة الجلفانية تقوم بترتيب الفلزات والسياتك من حيث الجهد الكهروكيميائي لعدد من الفلزات والسياتك عندما تكون متواجدة في ماء البحر وهذه السلسلة نجدها موضحة بالجدول رقم (١) .

جدول رقم (١)

السلسلة الجلفانية في ماء البحر عند درجة الحرارة العادية

	البلاتين
	الذهب
	التيتانيوم
	السبيكة (٢) والتي تتكون من كل من (النيكل - الكروم - الموليبدنيوم) .
	مجموعة الفولاذ الغير قابل للصدأ من النوع (300) (سلبى) .
	مجموعة الفولاذ الغير قابل للصدأ من النوع (400) (سلبى) .
	سبائك النحاس مع النيكل .
	البرونز
	النحاس
	سبائك النحاس الأصفر
	الرصاص
	الفولاذ الغير قابل للصدأ (المجموعات غير ما سبق ذكره أعلاه) (نشط) .
	الحديد الزهر
	الفولاذ
	الكادميوم
	الألمنيوم
	الخارصين
	الماغنسيوم

على أنه لا يجب أن يحدث لدينا تداخل وخلط بين السلسلة الجلفانية الكهروكيميائية العادية فإن السلسلة الأخيرة تحدد جهد التوازن للفلزات النقية عندما تتواجد في محاليل تحتوي على وحدة واحدة من وحدات النشاطية من أيونات الفلز نفسه أما السلسلة الجلفانية فهي وكما هو موضح بالجدول

رقم (١) تدرج الجهد الكهروكيمياوي والسبائك عندما تتواجد في مياه البحر .

وعندما تستخدم السلسلة الجلفانية وكما هي موضحة بالجدول رقم (١) فإنه يمكن القول وكقاعدة عامة أن التآكل الجلفاني أكثر احتمالاً من حيث إمكانية حدوثه بين فلزين مختلفين كلما ابتعد الفلزان عن بعضهما البعض في هذه السلسلة الجلفانية وفي هذا الازدواج الفلزي يصبح الفلز الأكثر نشاطاً هو الأنود في خلية التآكل ويتآكل بمعدل أكبر من معدل تأكله عندما يتآكل بمفرده ودون اشتراكه في ازدواج مع فلز آخر .

ومن ناحية أخرى فإن الفلز الأكثر نبلاً يعمل ككاثود ويتآكل بمعدل أقل بكثير من معدل تأكله عندما يتآكل بمفرده في نفس الوسط ودون اشتراكه في ازدواج مع فلز آخر .

فمثلاً يشاع استخدام الفولاذ المجلفن (أي المغطى بطبقة من الخارصين) ليقاوم فعل التآكل الجوي . ولما كان الخارصين أشد نشاطاً - من وجهة النظر الكهروكيميائية (انظر السلسلة الجلفانية) فإنه يؤثر كأنود ويتآكل . وإذا ما حدث الآن ثقب في التغطية الخارصينية وظهر منها الفولاذ فإن هذا الفولاذ لن يتآكل شرط أن يكون هناك تلاحم وثيق بين الفولاذ والخارصين .

وهنا يجب التشديد على أن النسبة بين المساحات النشطة والمساحات النبيلة تكون ذات أثر كبير في تحديد معدل التآكل . ومن المعروف أن الفرق في الجهد المتولد بين الفلزات الغير متماثلة والمشاركة في ازدواج فلزي فإنه يتسبب في سريان تيار كهربائي . ويتوقف معدل التآكل على كثافة التيار كلما قلت المساحات النشطة إذا ما قورنت بمقدار المساحات النبيلة . ومن هنا يمكن

القول أن التآكل الجلفاني يكون ذا أثر كبير إذا كانت النسبة بين المساحة الكاثودية والمساحة الأنودية كبيرة .

وإذا كانت مشكلة التآكل التي يجب أن نتصدى لها هي من نوع التآكل الجلفاني فإن العلاج يكمن في أي من الطرق التالية :

١ - إذا كان من الضروري استخدام فلزين غير متماثلين فيجب اختيار هذين الفلزين بحيث يكونا متقاربين في السلسلة الجلفانية .

٢ - أيضاً إذا كان من الضروري استخدام فلزين غير متماثلين فيجب مراعاة أن تكون المساحة الأنودية كبيرة بالنسبة للمساحة الكاثودية لأنه لو حدث العكس فإن كثافة التيار عبر المساحة الأنودية تكون كبيرة مما يؤدي إلى حدوث التآكل ويعمق أشد .

٣ - إذا كان من الضروري تواجد فلزين غير متماثلين في المنشأ الفلزي فيجب استخدامها بعد تطبيق عازل كهربى بينهما . ويفيد هذا العازل في عدم تحقيق التلامس الكهربى بين الفلزين ويعوق تكون خلية التآكل الجلفانية . على أنه يجب أيضاً تطبيق العازل بطريقة جيدة وبحيث لا يسمح بتحقيق التوصيل الكهربى بين الفلزين الغير متماثلين بنواتج عملية التآكل الصلبة والتي قد تتكون أثناء خدمة المنشأ (انظر شكل ٣) .

٤ - عند استخدام تغطيات فلزية لحماية الفلز من التآكل يجب مراعاة ما يلي :

(أ) إذا كانت التغطية من فلز أكثر نشاطاً فإنه يجب مراعاة أن تغطي التغطية أكبر قدر من المساحة المراد تغطيتها وإذا ظهرت بعض الثقوب بها فإن الفلز المغطى سوف يظهر منها ويؤثر ككاثود ويتآكل بمعدل محدود .

(ب) إذا كانت التغطية من فلز أكثر نبلاً أو أقل نشاطاً فإنه يجب مراعاة أن تكون التغطية كاملة وثامة لأنه لو تواجد بهذه التغطية بعض الثقوب

فإن الفلز المغطى سوف يظهر منها ويؤثر كأنود ويتآكل إلا أن التآكل في هذه الحالة يكون أعنف من التآكل الذي يمكن أن يحدث في حالة غياب التغطية الفلزية الأكثر نبلاً ويرجع السبب في ذلك أن المساحة الأنودية الظاهرة من الثقب تكون صغيرة جداً مقارنة للمساحة الكاثودية مما يؤدي إلى تعميق الثقب وتكون حفرة عميقة وهذا النوع من التآكل بالغ الخطورة إذ أنه يؤدي إلى انهيار المنشأ دون سابق انذار ولذلك يعم القول بأنه إذا لم تكن التغطية الأكثر نبلاً كاملة ومتواصلة ومتماسكة مع بعضها البعض وفي حالة تلاحم مع الفلز المغطى وفي حالة تواصل وتكامل فإن وجودها يكون أسوأ من عدم وجودها على الإطلاق .

٥ - إذا كان من الضروري استخدام فلزين غير متماثلين فإنه يمكن استخدام فلز ثالث بينهما على أن يتم اختيار الفلز الثالث بحيث يكون أكثر نشاطاً من كلا الفلزين وبما يؤدي إلى تآكله هو دون تآكل الفلزان المختلفان المشتركان في تكوين المنشأ الفلزي .

وبما تقدم يتضح أن التآكل الجلفاني يمكن استخدامه في بعض الأحيان للحد والسيطرة على التآكل وهذا ما سوف نتناوله بالتفصيل في مثال آخر .

ويمكن تناول التآكل الجلفاني بالدراسة باستخدام منحنيات الاستقطاب لكل من الأنود والكاثود وكذلك يمكن في بعض الأحيان التنبؤ بالتآكل الجلفاني باستخدام جهود الأكسدة والاختزال للفلزين المأخوذين محطاً للاعتبار .

فعل سبيل المثال وكما هو موضح بالشكل رقم (٤ - أ) فإنه يمكن ملاحظة أنه ولنفس التفاعل الكاثودي فإنه كلما اشتد نشاط الفلز (B) كلما زاد معدل تآكله عن الفلز الأكثر نبلاً (A) إلا أن السلسلة الكهروكيميائية لا يمكن لها في كل الأحوال أن تتنبأ بالتآكل الجلفاني لأن هناك عوامل ومؤثرات أخرى يجب عدم إهمالها وأخذها محط الاعتبار . ولتوضيح ذلك دعنا ندرس

الشكل رقم (٤ - ب) والذي يوضح منحنيات الاستقطاب لفلز نشط يعمل أنود (M) وكاثود من نفس الفلز وأيضاً عندما يتواجد كاثود من فلز آخر وليكن (N) في محلول حامض مخفف فإذا ما تأكل الفلز (M) بمفرده فإن التيار (والممثل للمعدل التآكل) يكون مساوياً له (I_{corr}) وعندما يتلامس مع الفلز (N) ويصبح الأخير كاثود فإن النتيجة هي زيادة معدل التآكل وتيار التآكل ليتخذ القيمة ($I_{corr-galv.}$) والآن لماذا يكون منحني الاستقطاب الكاثودي للفلز (N) متواجداً ناحية اليمين أكثر من منحني الاستقطاب الكاثودي للفلز (M) نفسه ؟ وللإجابة على هذا السؤال فإنه يتحتم علينا العودة من جديد إلى بعض الأساسيات لنظرية الجهد القطبي . فنحن نعلم أنه إذا ما غمر فلز في محلول يحتوي على أيوناته فإن هناك فرقاً في الجهد يتولد بين الفلز والمحلول . لئليكترولتي ويرجع السبب في ذلك الجهد إلى ميل ذرات الفلز للذوبان في المحلول الأليكترولتي على صورة أيونات مختلفة وراءها الكترولونات على الساق الفلزية ومن هنا يكتسب المحلول بالقرب من سطح القطب شحنة كهربية موجبة كما تكتسب الساق الفلزية شحنة كهربية سالبة وينشأ كنتيجة لذلك فرقاً في الجهد بين الفلز والمحلول ويزداد هذا الفرق في الجهد من حيث المقدار كلما زاد عدد ذرات الفلز المتحولة إلى أيونات والراحلة إلى المحلول . ولكن من ناحية أخرى فكلما زاد عدد الأيونات الراحلة إلى المحلول كلما زادت كثافة الشحنة الكهربية السالبة المتراكمة على الساق الفلزية ونتيجة لذلك تصبح عملية تأين وذوبان ذرات الفلز أكثر صعوبة مع الوقت أي أن عملية التأين هذه تتناقص من حيث السرعة مع الزمن . وأيضاً كلما زادت كثافة الشحنة الكهربية المتراكمة على الساق الفلزية كلما زادت فرصة إعادة جذبها من جديد ناحية الفلز ليعيد تعادها وترسيبها وعملية الترسيب هذه تكون بطيئة في البداية لكنها تزداد من حيث السرعة والزمن .

وكنتيجة لذلك يكون ما يحدث بالفعل عند القطب هو تفاعلين ذوبان يتناقص من حيث السرعة مع الزمن وإعادة الترسيب ويقال أن القطب قد

وصل إلى مرحلة التوازن ويصبح عدد الأيونات الذاتية في المحلول مساوياً تماماً لعدد الأيونات المعاد تعادلها ولما كانت هذه الأيونات مشحونة فإنها تعتبر تياراً كهربائياً سارياً إلى خارج القطب أو عائداً إليه وذلك وعلى الرغم من عدم خروج أو دخول تيار كهربائي خارجي من أو إلى القطب إذ أن المحصلة النهائية تكون مساوية للصفر إلا أن هناك تيار يتبادل من القطب وإليه وعادة يشار إلى هذا التيار بالتيار المتبادل ويشار إليه بالرمز (i_m) ويجب أن يكون معلوماً أن قيمة هذا التيار المتبادل تختلف من حيث المقدار من عملية قطبية إلى أخرى ، فعلى سبيل المثال يتأين غاز الهيدروجين أو تتعادل أيوناته حسب المعادلة $(H_2 \rightarrow 2H^+ \text{ و } 2H^+ \rightarrow H_2)$ إلا أن عملية التأين هذه تحدث بسرعات مختلفة على سطوح الفلزات المختلفة . فهي تحدث بسرعة عالية للغاية على سطح البلاتين وعليه فإن قيمة التيار المتبادل تكون أكبر بكثير من قيمة التيار المتبادل على فلز الحارصين ويجب أن يكون معلوماً أن قيمة كل من الجهد القطبي والتيار المتبادل مقارنة للسرعة التي يحدث بها على فلز الحارصين الكهروكيميائية الحادثة عنده وذلك قبل أن يدفع إليه تيار كهربائي خارجي أو يسحب منه تيار كهربائي إلى الخارج أو بعبارة أخرى قبل ظهور ظاهرة الاستقطاب عليه .

والآن إذا ما عدنا من جديد إلى الشكل رقم (٤ - ب) فإنه يكون من الواضح أن قيمة التيار المتبادل للهيدروجين على الفلز (M) أعلى بكثير من قيمته على الفلز (N) وهذا ما أدى إلى أن يبدأ منحى الاستقطاب الكاثودي للفلز (N) من ناحية اليمين أكثر من منحى الاستقطاب الكاثودي للفلز (M) ولمعدل محدود من الاستقطاب فإن تواجد هذا الفلز (N) في حالة تماس مع الفلز (M) فإن ذلك سوف يؤدي إلى معدل أكبر للتآكل . وعلى ضوء ما تقدم نستطيع القول بأن الفلزات المتقاربة في السلسلة الكهروكيميائية يمكنها أن تكون خلايا تآكل جلفانية إذا كان كثافة التيار المتبادل للتفاعل الأنودي والكاثودي عليها يختلف إلى حد كبير . وهذا يوضح أنه ليس فقط التباعد من

حيث المواضيع للفلزات في السلسلة الكهروكيميائية هو الذي يحدد إمكانية حدوث التآكل الجلفاني ولكن قيمة التيار المتبادل أيضاً يكون لها دور كبير . ومن هنا نرى فلزات متباعدة إلى حد كبير في السلسلة الكهروكيميائية لا تكون خلايا جلفانية خطيرة لأن قيمة التيار المتبادل عليها متقارب وعلى النقيض من ذلك فإن هناك فلزات متقاربة إلى حد كبير في السلسلة الكهروكيميائية تكون خلايا تآكل جلفانية خطيرة لأن قيمة التيار المتبادل عليها متباعد . وهذا يفسر الاستخدام المتكرر للسبائك التي أساسها النحاس جنباً إلى جنب مع الفولاذ الغير قابل للصدأ في المنشآت البحرية دون حدوث مشاكل تآكلية تذكر .

تآكل البري Erosion Corrosion :

أما تآكل البري فإنه يعزي أساساً إلى كل من سوء التصميم والبيئة التي سوف يعمل بها الفلز . وهو يزداد كلما زادت سرعة الوسط الأكل . أيضاً فإن الاصطدامات والارتطامات والتيارات الدوامية للوسط الأكل تكون ذات أثر خطير . وعادة يكون السريان الرقائقي أو الصفائحي أو المنتظم أقل خطراً من التيار الدوامي خصوصاً عند الأكواع والانحناءات ، في الأنابيب أيضاً تكون للعوارض أثر كبير في التخفيف من أثر التصادم والارتطام للوسط الأكل على السطح الفلزي . ويجب الحد من توجيه فتحات الأنابيب في اتجاه جدران الوحدات الصناعية قدر الامكان . أيضاً فإن الأنابيب المصقولة يمكن لها أن تحمى من مشكلة تآكل البري خصوصاً إذا تم استخدامها عند مداخل الأنابيب . ولما كان تآكل البري هو أحد صور التآكل الموضعي فإن العلاج يكمن أيضاً في التعرف على تلك المواضيع المعرضة لمثل هذا النوع من التآكل وذلك أثناء خطوة التصميم بحيث يمكن تنفيذها بطريقة تسهل استبدالها مع استهلاك أقل قدر ممكن من الوقت والجهد .

وفي الحالات الخاصة والتي يحدث بها تجايف نتيجة للتآكل فإن العلاج

يكن في صقل السطح وجعله أملساً تماماً مما يقلل من المراكز التي تكون الفقايع الغازية والتي تكون السبب المباشر في مثل هذا النوع من التآكل . وأيضاً يمكن الحد من تآكل البري بزيادة قطر الأنبوب بحيث يتحول السريان به من النوع الدوامي أو الأهوج إلى نوع السريان المنتظم أو الرقائقي وبالتالي يقل الاحتكاك وتآكل البري . أما التآكل التفتتي فهو صورة أخرى من التآكل والتي يمكن التصدي لها أثناء عملية التصميم وقبل عملية التنفيذ . ويحدث هذا النوع من التآكل نتيجة تحرك وانزلاق سطحين فلزين يعملان تحت حمل معاً أحدهما مقابل الآخر . ويكن العلاج في هذه الحالة في تشحيم تلك السطوح بحيث يسهل تحركها على بعضهما البعض أو زيادة درجة خشونة السطح إلى الدرجة التي تعوق تلك الحركة وبالتالي الحد من مشكلة تآكل البري .

التآكل التشققي الاجهادي Stress- Corrosion Cracking :

يمكن للتصميم أن يؤثر في التآكل التشققي الاجهادي من عدة اتجاهات . فالتصميم السيء يهيئ البيئة المناسبة لحدوث مثل هذا النوع من التآكل كما يحدث داخل الشقوق كذلك فإن سوء التصميم يتيح الفرصة لتواجد الاجهادات العالية والتي تنشط مثل هذا النوع من التآكل ويكن العلاج في هذه الحالة في تجنب أو تصريف هذه الاجهادات بالعمليات الميتالورجية المعتادة (كالتلطيف مثلاً) للحد من تواجد الاجهادات الميكانيكية العالية الموضعية كلما أمكن ذلك .

ويعد تواجد إجهاد الشد ضرورياً لحدوث الشروخ ولكن يجب أن يكون معلوماً أن تلك المنشآت والتي تتعرض لاجهادات ضغط تتعرض في الوقت ذاته لاجهادات الشد . وقد تكون إجهادات الشد هذه غير موجودة على السطح الملامس للوسط الأكل مما لا يتيح الفرصة لظهور مشكلة هذا النوع من التآكل وعادة يمكن التصدي للتآكل التشققي الاجهادي بتطبيق

إجهاد ضغط . إلا أنه لا ينصح باتباع مثل هذا الأسلوب إذا كانت هناك فرصة لتكون غاز الهيدروجين داخل الشقوق لأن هذا يزيد من انتشارية هذا الغاز من الطبقات المعرضة لاجهاد الضغط إلى تلك المعرضة إلى إجهاد الشد .

وتشمل تلك الاجهادات التي تعزى إلى سوء التصميم تلك الاجهادات الناتجة من سوء التشييد والتصنيع مثلاً استخدام الوصلات ذات الحجم الغير مناسب . ويمكن أيضاً الحد من تآكل الشقوق الاجهادي بتجهيز السطح وصقله ويمكن لعمليات التشكيل والتشغيل والصنفرة أن تكون مؤذية وخطرة للفلز إذا كانت :

١ - تزيد من درجة خشونة السطح وتزيد من الاجهادات المخزونة به .

٢ - تولد شقوق صغيرة وحتى لو لم ترى بالعين المجردة .

٣ - تحدث تغيرات ميتالورجية عند السطح مثل التغير الذي يحدث في نسب الأطوار المختلفة وبسبب الحرارة المتولدة والاجهادات المطبقة أثناء تلك العمليات .

وعموماً فإن السطوح النظيفة المصقولة المتحررة من الاجهادات تحد من فرص تآكل الشقوق الاجهادي .

وهذه الظروف تزيد من مقاومة الفلز لمثل هذا النوع من التآكل ولو أنها لا تعد كافية كلية .

الخبرات باللحام :

عادة يستخدم اللحام لقهر مشاكل التصميم (انظر شكل رقم (١)) ولكن على الرغم من ذلك فإن اللحام مشاكله إذا لم يجري بالطريقة الصحيحة . كما يمكن أيضاً للحام أن يكون ضاراً نظراً للتغيرات الميتالورجية التي يمكن أن تحدث أثناء إجراؤه .

تآكل أطراف الحبيبات : End- Grain Corrosion :

المقاومة للتآكل للمشغولات الفلزية في وسط معين تتوقف على الاتجاه التي تدرس فيه فهي تختلف إذا ما قيس في الاتجاه الطولي عما إذا قيس في الاتجاه العرضي أو المستعرض وذلك عند التشكيل على الساخن أو البارد .
وتكون المقاومة للتآكل في الاتجاه العرضي في أحيان قليلة محدودة مما يتسبب في نوع من التآكل يسمى تآكل أطراف الحبيبات وتكون طرق التصدي لهذا النوع من التآكل وكما هي موضحة بالشكل رقم (١) .

توصيات عامة :-

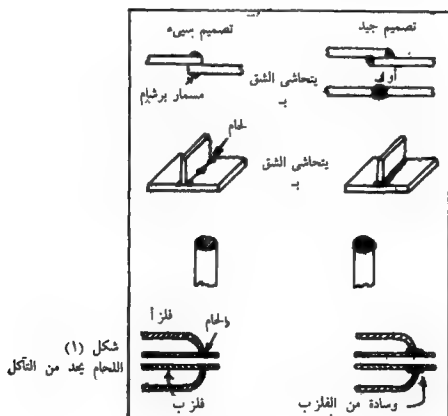
هناك عدة نواحي يجب مناقشتها جنباً إلى جنب مع التصميم وهي كل من اختيار مواد الانشاء والتشييد إضافة إلى الجوانب الاقتصادية والعمر الأدائي أو الوظيفي للوحدة المقترحة مع حجم الاستثمارات المطلوبة لتنفيذ الوحدة ولما كانت هذه الجوانب تحتاج إلى دراسة واسعة فإننا سنفرد لها مقال خاص قائم بذاته .

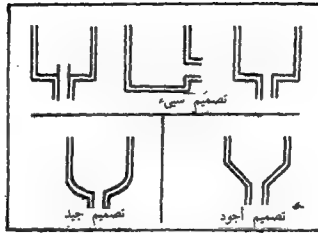
إلا أن أهم الجوانب التي يجب لفت الأنظار إليها الآن هي تلك الوحدات أو خطوط الانتاج أو أجزاء خطوط الانتاج والتي يجري تشغيلها في ظروف خارج الحدود المسموح بها من الناحية التآكلية بقصد زيادة الانتاج . ومن الأمثلة الشائعة بهذا الخصوص هو التشغيل عند درجات حرارية تفوق الدرجة الحرارية المسموح بها من وجهة النظر التآكلية وواضح أن هذا التصرف يكون تصرفاً غير حكيم على المدى الطويل لأنه سوف يعجل من التآكل ويقلل من العمر الأدائي أو الوظيفي للوحدة أو خط الانتاج .

أيضاً من ضمن التوصيات العامة التي يجب التأكيد عليها هي السيطرة على تركيب الوسط الأكل بحيث يكون ضمن الحدود المسموح بها عند اختيار مواد الانشاء والتشييد لأن تواجد بعض الشوائب الغير مأخوذة في الاعتبار

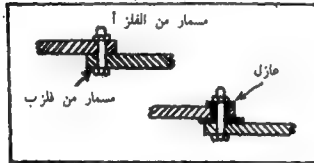
أثناء اختيار مواد الانشاء والتشييد مثل أيونات الكلور أو بعض المعلقات التي يمكن أن ترسب قد يؤدي إلى تآكل تنقري خطير . ومن ثم فإنه يجب فحص الوسط المتعامل معه وملاحظة أي تغيرات فيه والتصدي لهذه التغيرات فور حدوثها وقبل أن يستشري خطرها وتؤدي إلى انهيار الوحدة دون سابق إنذار .

وفي النهاية فإن هناك عنصر مهم أيضاً يقع تحت عنوان التصدي للتآكل بالتصميم الهندسي الجيد ألا وهو اختيار موقع المصنع . وعلى الرغم من أن فرص الاختيار لموقع المصنع تكون محدودة إلا أن من المهم معرفة الجو المحيط بموقع المصنع المقترح فمثلاً إقامة وحدات من الفولاذ الغير قابل للصدأ بالقرب من أبراج امتصاص غاز كلوريد الهيدروجين يتيح الفرص لحدوث تآكل التشقق الاجهادي لهذه الوحدات .

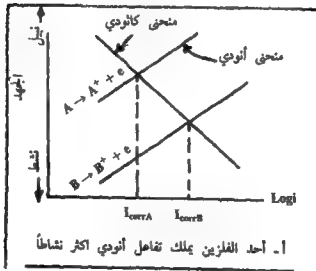




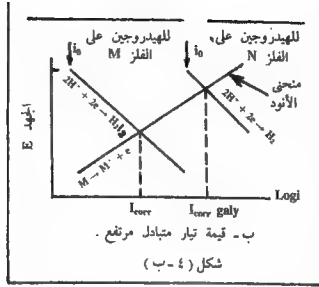
شكل (٢) التصفيّة وسيلة لمقاومة التآكل



شكل (٣) استخدام عازل لمنع تكون الخلايا الجلفانية



شكل (٤ - أ) .



ثالثاً : التصدي للتآكل بالحمايات الأنودية والكاثودية

الحماية الكاثودية والحماية الأنودية طرق للتخلص أو تقليل معدل التآكل للمنشآت الفلزية والوحدات الصناعية الفلزية ، رهي بالتالي تحد من تكاليف الصيانة والاحلال والاستبدال وتسمح كذلك باستخدام مواد أرخص للانشاء والتشييد . أيضاً فهي تمكن من استخدام مقاطع أكثر رقة من مواد الانشاء والتشييد مما يحد من كلفة الأساسات .

فمن المعروف أنه عندما يتآكل فلز يمر تيار كهربائي بين المساحات الأنودية والمساحات الكاثودية المتواجدة على سطح الفلز وأنه كلما زادت قيمة هذا التيار كلما زاد معدل التآكل والآن إذا استخدمنا دائرة كهربائية خارجية . فإنه يمكننا فرض تيار كهربائي إضافي على الفلز ، ومن ثم نتحكم من تغيير السيطرة على معدل التآكل الخاص به .

ونحن نستطيع أن نطبق تيار معاكس لاييقاف التآكل تماماً (كما هو الحال في الحماية الكاثودية) أو كما هو الحال في بعض الحالات فإننا يمكن أن نضبط من جهد الفلز المتآكل بحيث يبقى الفلز معرضاً للتآكل ولكن بمعدل أقل لأنه يكون على هذه الصورة سلبياً (وكما هو الحال في الحماية الأنودية) .

وكلا الطريقتين شائعتين تماماً في التطبيقات التجارية والصناعية كطرق
'ناجحة للحماية من التآكل .

أساسيات الحماية الكاثودية :

في حالة الحماية الكاثودية فإننا نربط الفلز بدائرة كهربية خارجية بحيث
يتصرف ككاثود . وبالتالي فلن تتواجد عليه أي مساحات أنودية وتبعاً
لذلك فإنه لن يتآكل . وهذه الطريقة مستخدمة منذ حوالي أكثر من ١٦٠
عاماً ويمكن تطبيقها على جميع الفلزات ولكنها تستخدم بصفة خاصة للمنشآت
الفولاذية . وفي هذا النوع من طرق الحماية لا بد أن يكون الوسط الأكل
اليكتروليتي . وأهم التطبيقات لهذه الحماية من التآكل هو الوقاية من التآكل
بفعل التربة (كخطوط الأنابيب المدفونة) وعادة تستخدم الحماية الكاثودية
جنباً إلى جنب مع التغطيات .

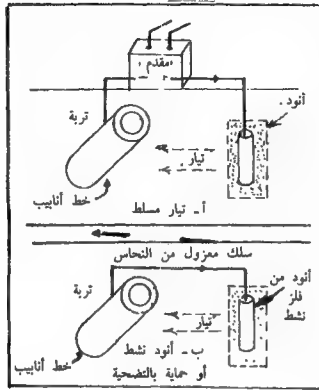
وهناك نوعان من الحماية الكاثودية هما :

(١) حماية كاثودية باستخدام تيار كهربي خارجي مسلط .

(٢) حماية كاثودية جلفانية أو حماية باستخدام مبدأ التضحية .

الحماية الكاثودية باستخدام التيار الخارجي المسلط :

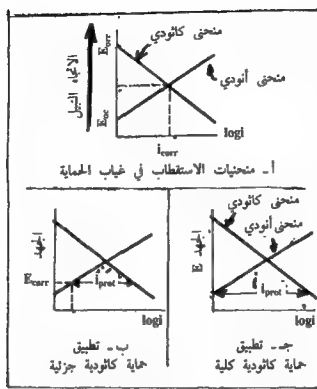
بعبارة بسيطة يمكن تعريف الحماية الكاثودية بأنها دفعة تيار كهربي إلى
داخل الفلز بمعدل مساوي أو أكبر من معدل خروجه من الفلز عندما يتآكل ،
ويمكن تحقيق ذلك عن طريق ربط الفلز المراد حمايته بمصدر كبير من التيار
المستمر وقضيب آخر ليؤثر كأنود . أما الطريقة الشائعة لاجراء ذلك فهي
تقويم التيار المتردد وفي الشكل (١ - أ) ويجب أن يتواجد هناك مسار للتيار
بين الأنود والكاثود أي بين الأنود والفلز المراد حمايته حتى تتحقق الحماية .



شكل (١) حماية كاثودية خط أنابيب مدفون

ويمكن للأنود أن يكون من مادة خاملة أو من مادة نشطة تتهدم وفي هذه الحالة يجب إحلالها واستبدالها دورياً وعلى فترات زمنية محسوبة . ومن ضمن الأنودات الشائعة الاستعمال ما يلي : خردة الحديد ، الحديد السيلكوني ، الكربون ، الفولاذ غير القابل للصدأ أو البلاتين . وعادة يدفن الأنود في وعاء خزفي أو وعاء مصنوع من الجبس لتحسين التوصيل الكهربائي بينه وبين التربة المحيطة به .

وفي التطبيقات البسيطة يمكن استخدام أنود واحد إلا أنه في خطوط الأنابيب الطويلة فإن ذلك سوف يتطلب بطبيعة الحال عدة أنودات تتوزع عبر طول الأنبوبة .



شكل (٧) تيار الحماية الكاثودية

أما تقدير الاحتياجات من الطاقة الكهربائية وطرق توزيع الأنودات عبر طول الأنبوب فإنها تخضع إلى حد كبير إلى الخبرة وتتطلب تطبيق مبدأ المحاولة والخطأ . وأما مدى كفاءة تطبيق الحماية الكاثودية على مجموعة ما فإنه يمكن تقديرها من قياسات الجهد الكهربائي عبر طول الخط المقام الحماية عليه ويستخدم لهذا الغرض قطب مرجعي من النحاس مع كبريتات النحاس .

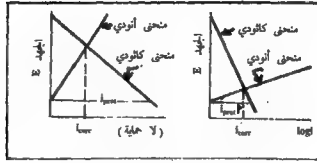
ويمكن للمنشأ الفولاذي المدفون أن يملك جهد تأكل يساوي ٠,٥ فولت عندما يقاس مقابل القطب النحاسي مع كبريتات النحاس ، وعندما يكون هذا القطب غير مطبق عليه أي نوع من الحماية وفي هذه الحالة يكون من المطلوب استقطاب هذا الجهد إلى -٠,٨ فولت أو أكثر إذا ما أريد تطبيق

حماية كاثودية تامة عليه . والآن إذا تم رصد قيمة للجهد الخاص بهذا القطب مقدارها -٠,٦ فولت خلال الاختبارات الروتينية الدورية . فإن خللاً ما يتواجد في هذه الحماية . ويمكن تدارك الأمر باستخدام مزيد من التيار أو مزيد من الأنودات أو تغيير في مواضعها أو مزيد من العزل الجيد للسطح المراد حمايته .

ولعل من المفيد الآن توضيح كيفية تحديد كثافة التيار اللازم لتطبيق الحماية الكاثودية وذلك باستخدام منحنيات الاستقطاب . وإذا تم تطبيق حماية كاثودية بتيار كثافته Icorr فإن جهد التآكل في هذه الحالة يتخذ القيمة Ecorr ويصبح معدل التآكل متناسباً مع قيمة كثافة تيار التآكل Icorr .

أما إذا أريد تطبيق حماية كاثودية تامة على المنشأ فإن ذلك يتطلب تطبيق تيار كثافته Ipot وذلك حتى يمكن الوصول بقيمة جهد الأنود إلى قيمة مساوية لقيمة جهد الدائرة المفتوحة Eoc (حيث OC تمثل جهد الازدواج الناشئ عن تلامس الفلز مع أيوناته CM/M) . وفي هذه الحالة لن يحدث تآكل على الإطلاق .

وبما تقدم يتضح أنه يمكن اتخاذ منحنيات الاستقطاب كوسيلة لتقدير كثافة التيار اللازمة لتطبيق حماية كاثودية على منشأ فلزي ما . إلا أن حالة الاستقطاب للمنشأ تحت ظروف الخدمة قد تختلف عن تلك التي يتم الحصول عليها مخبرياً إلا إذا كان الاختبار المخبري يجري تحت نفس ظروف خدمة المنشأ الفعلية ، إلا أنه وكما لاحظت عامة كلما زاد معدل التآكل كلما زادت كثافة التيار اللازم لتطبيق الحماية الكاثودية على المنشآت الفلزية . ولو أنه لا توجد قاعدة عامة بهذا الخصوص لأنه لا توجد علاقة مباشرة بين هذا وذلك ولكن درجة الاستقطاب الكاثودي تكون هي العامل المسيطر في النهاية ، وشكل (٣) نرى مجموعتين يتآكلان بنفس المعدل إلا أنها يتطلبان كثافتين مختلفتين لتطبيق الحماية الكاثودية .



شكل (٣) مدى الاستطباب يحدد تيار الحماية الكاثودية

الحماية الجلفانية :

تستخدم الحماية الكاثودية بفلز أكثر نشاطاً من المنشأ الفلزي نفسه المراد حمايته للامداد بالتيار الكهربائي اللازم لايقاف عملية التآكل ، وعلى هذا الأساس فلا توجد حاجة الآن لاستخدام مصدر خارجي للتيار الكهربائي . أما الفلز الأكثر نشاطاً في هذه الحالة فيسمى بالأنود المضحى . فكما رأينا في المقال الأول من هذه السلسلة (تعريف بالتآكل) إنه عندما يتعرض ازدواج من فلزين مختلفين لفعل وسط آكل فإن ذلك يؤدي إلى التعجيل بتآكل الفلز الأكثر نشاطاً وحماية الفلز الأقل نشاطاً من عملية التآكل . وعلى الرغم من أن التآكل الجلفاني تآكل خطر إلا أنه يمكن استخدام خواصه في التحكم في عملية التآكل .

أما الفلزات الشائعة الاستخدام كأنودات يضحي بها فهي كل من : الماغنسيوم والخراسين والألومنيوم وسبائكها . ويتميز الماغنسيوم بأنه الفلز الذي يملك الجهد الأكثر سالبية (أي يعطي أعلى معدل للتزويد بالتيار) ولذا فهو شائع الاستخدام في الأليكتروليات ذات المقاومة الكهربائية العالية كالترية .

أما الخارصين فهو الأنود الذي يستخدم في الأليكتروليات ذات التوصيل الكهربائي العالي مثل ماء البحر . أما أقطاب الألومنيوم فلأنها يمكن أن

تستخدم كذلك وعلى الرغم من ميلها لتكوين طبقة من الأكسيد الأكثر نبلاً والتي تسبب الكثير من المشاكل في بعض الأحيان . وعند استخدام الأنودات المضحية بها (تلك عدا البالغة النشاط) فإنه يجب دائماً تذكر أن ليس فقط الموقع في المسلسلة الجلفانية هو العامل الأساس لتحديد الأثر الجلفاني ولكن يكون لقيمة التيار المتبادل أثر بارز أيضاً . وعادة يستخدم الأنود بحيث لا يكون له أي دور انشائي أساسي يذكر وبحيث يمكن استبداله من أن لآخر بسهولة . ولكن الأمر ليس كذلك دائماً فمثلاً تستخدم أحياناً شريحة من الفولاذ كحامل لأنابيب من الفولاذ الذي لا يصدأ لكي تقوم بحماية الأخيرة ، وبالمثل التغطيات بفلز الزنك على الفولاذ المجلفن يكون هدفها الأساسي عزل الفولاذ عن الجو المحيط ولكنها في الوقت ذاته يمكن أن تحمي جلفانياً المناطق العارية منه من عملية التآكل وتفضل الحماية الجلفانية عن طريقة الحماية الكاثودية باستخدام التيار المسلط عندما يكون التيار المطلوب لتطبيق الحماية صغيراً وكذلك عندما يكون الالكتروليت ذو مقاومة كهربية منخفضة نسبياً في حدود ١٠ ٠٠٠ أوم / سم ومن الواضح أيضاً أن من مميزاتها أنها لا تحتاج إلى مصدر خارجي للتيار ، ومن ثم فهي تكون مفيدة في حالة المنشآت المدفونة تماماً تحت سطح الأرض كذلك فإن الاستثمارات اللازمة لاقامتها تكون محدودة وهي غالباً ما تكون أكثر الطرق اقتصاداً للحمايات قصيرة الأجل وذلك على الرغم من أن هذه ليست التطبيقات الوحيدة لها .

أما الحماية الكاثودية ذات التيار الكهربائي المسلط فإنها تفرض نفسها عندما يكون التيار المطلوب لاقامة الحماية وكذلك مقاومة الالكتروليت مرتفعين وهي تتطلب مصدر رخيص للطاقة الكهربائية وتعد مناسبة للحمايات الكاثودية الطويلة الأجل وتطبق على المنشآت الفلزية الضخمة ويمكن تطبيق السيطرة الآلية عليها للحد من تكاليف الصيانة والتشغيل .

مشاكل الحماية الكاثودية :

الحماية الكاثودية ليست خالية من المشاكل ولها قيودها وبغض النظر عن البنود المكلفة والتي تتطلب أصول ثابتة مرتفعة إضافة إلى تكاليف الصيانة فإن هناك بعض المشاكل الفنية وأكثر هذه الصعوبات خطراً كما أنها في الوقت ذاته أكثرها شيوعاً هو تأثير التيارات الشاردة من الحماية الكاثودية على المنشآت الفلزية المجاورة . وفي الشكل (٤) نجد في الجزء (أ) منه هناك حماية كاثودية جيدة مطبقة على خط أنابيب (أ) وأن التيارات الشاردة من هذه الحماية قد تسبب زيادة في معدل تآكل خط الأنابيب (ب) غير المطبق عليه حماية وقد يؤدي هذا الوضع إلى مشاكل قانونية وفنية معقدة ويوضح هذا الوضع الشكل رقم (٤ أ) وفي الشكل (٤ ب) فهو يمثل طرق التغلب على هذه المشكلة فنياً كما يمكن التغلب على مشكلة التيارات الشاردة من الأنودات باستخدام أنودات عميقة للغاية عندما تكون المنشآت الفلزية المجاورة تتواجد تحت سطح الأرض مباشرة ، إلا أنه يجب التأكيد على ضرورة اجراء مسح ميداني لكافة المنشآت الفلزية المتواجدة في المساحة المتتوي اقامة الحماية الكاثودية بها ومثل هذا الفحص سوف يبين أماكن تواجد المنشآت الفلزية المجاورة وسوف يوضح مصدر ونوع الحماية المقامة عليها .

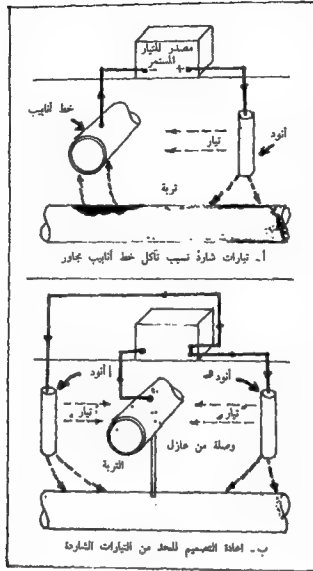
ومن ضمن المشاكل الأخرى المتعلقة بالحماية الكاثودية هي تلك التفاعلات الكهروكيميائية والتي تحدث عند سطح المنشأ الفلزي المطبق عليه الحماية الكاثودية لأنه سوف يتصرف ككاثود في الدائرة الكهربية المقامة للحماية الكاثودية فعلى سبيل المثال إذا كان التفاعل الكاثودي هو اختزال الهيدروجين فإن هذا قد يؤدي إلى تأثير خطير على المنشأ الفلزي نفسه فقد يؤدي هذا الهيدروجين إلى ظهور بترات على سطح الفلز . كذلك إذا كان السطح الفلزي مغطى فإن هذا الهيدروجين سوف يتسبب في تهمد هذه التغطية . وفي بعض السبائك يكون في مقدور الهيدروجين المتولد النفاذ إلى داخل التركيب البنائي للسبائك مسبباً في حدوث شروخ وتصدعات بها

خصوصاً إذا كانت هذه السبيكة مجهدة . كذلك فإن التفاعل الكاثودي قد يسبب العديد من المشاكل بسبب تراكم أيونات الهيدروكسيل هناك وزيادة قلوية الوسط تبعاً لذلك كنتيجة مباشرة لتعادل أيونات الهيدروجين إذ أن هذا الوسط يكون مؤذياً للفلزات ذات الصفات المترددة مثل فلز الألومنيوم ولكن في الوقت نفسه يكون ذو فائدة كبيرة في حالة المنشآت الفولاذية إذ يمكن لهذا الوسط حماية المنشأ الفلزي من التآكل عندما يحدث توقف للتيار المسلط عليه كحماية له لأي سبب من الأسباب نتيجة لتأثيره كعمق .

وهذه المشاكل المرتبطة بالتفاعلات الكاثودية تكون أكثر وضوحاً عندما يكون المنشأ الفلزي واقعاً تحت تأثير حماية كاثودية مفرطة (أو زائدة عن الحد) أو بمعنى آخر عندما يكون الجهد المسلط على المنشأ أكبر من جهد الدائرة المفتوحة (جهد الازدواج الناشئ عن تلامس الفلز مع ايوناته) أو عندما تستخدم انودات مضحية بها نشطة للغاية مقارنة بالفلز المراد حمايته . ولذا يتوجب باستمرار استخدام ذلك القدر من الحماية الكاثودية اللازمة لتحقيق التغطية بهذه الحماية الكاثودية ودون افراط فيها .

وهناك الكثير من المشاكل الأخرى التي تواجه الحماية الكاثودية والتي يجب حلها خصوصاً عندما تطبق هذه الحماية الكاثودية على المنشآت الفلزية المدفونة . ومن أهم هذه المشاكل الخواص التآكلية للتربة والتي قد تتغير مع تغير حالتها من التهوية (التعرض للهواء) وكذلك مع تغير مقاومتها الكهربائية من موقع إلى موقع آخر . كذلك فإن تواجد أنواع معينة من البكتريا يمكن أن يغير من قيمة جهد التآكل .

وكل من هذه للتغيرات تؤثر في عملية التآكل إلى درجة أنه عبر طول الأنابيب الواحد فإنه قد يستلزم الأمر السيطرة على الحماية الكاثودية من منطقة إلى أخرى، وذلك بقياسات الجهد إضافة إلى الخبرة العملية .



شكل (٤) تأثير التيارات الشاردة على خطوط الأنابيب

وعلى الرغم من تواجد المشاكل العديدة المختلفة والتي سبق الإشارة إليها فإن الحماية الكاثودية شائعة الانتشار بنجاح . وأما المناقشة السابقة فلإنها تؤكد على اختيار المادة المناسبة والقدر المناسب من الحماية الكاثودية وفقاً والظروف حتى تكون النتائج ناجحة وخالية من المشاكل .

اقتصاديات الحماية الكاثودية :

تشمل تكاليف تطبيق الحماية الكاثودية تكاليف كل من : التصميم ، الأجهزة ، نصب أجهزة الحماية وإقامتها ، الفحص ، الصيانة والاحلال والاستبدال ، إضافة إلى تكاليف التشغيل ، أي تكاليف التيار الكهربائي المسلط لإقامة الحماية أما نسبة مساهمة كل بند من البنود السابقة في التكاليف الكلية للحماية الكاثودية فهي تتوقف إلى حد كبير على مدى التغطية المطبقة على المنشأ المراد حمايته . فقد تكون تكاليف الحماية الكاثودية صغيرة للغاية إذا كان المنشأ الفلزي جيد التغطية ويتمتع بجودة التصميم من وجهة النظر التآكلية (انظر التصدي للتآكل بالتصميم الهندسي الجيد مقال) إضافة إلى جودة العزل المطبق عليه والتقدير الدقيق لمقدار الوفرة في التكاليف الناشئة من تطبيق الحماية يكون أمراً صعباً . فإضافة إلى الوفرة المباشرة الناتجة من إطالة العمر الادائي أو الوظيفي للمنشأ الفلزي فإنه يكون من الممكن استخدام مواد أرخص من مواد الانشاء والتشييد وأيضاً يكون من الممكن استخدام مقاطع أرق .

وإضافة إلى ما تقدم توجد بعض الوفرات غير المباشرة وهذه الوفرات هي التي لا يمكن تقديرها كمياً وهي تشمل كل من : عدم تعرض المنشأ للتوقف من آن إلى آخر ، عدم فقد منتجات قيمة ، زيادة الأمان ضد الحوادث والانهيارات ومخاطر الإنطلاق للمواد الضارة والسامة إضافة إلى الحد من التلوث . ففي غياب الحماية من التآكل تكون تكاليف الاحلال والاستبدال والتجديد (والتي غالباً ما تجري كل ثلاث سنوات مثلاً) في زيادة مستمرة وهي تكون أكثر بكثير من تكاليف تشغيل الحماية الكاثودية لزمناً أطول قد يطول لمدة عشرين عاماً . وبميل الميزان الاقتصادي لمصلحة الحماية الكاثودية كلما طال زمن تطبيقها .

وما تقدم يكون من الواضح أن الحماية الكاثودية تكون ذات أثر

اقتصادي مؤثر إذا تم تطبيقها لمدى طويل على المنشآت التي يتهدها التآكل ، ولكنها لا تصلح للتطبيق على المنشآت التي لها مستقبل مشكوك فيه مثل خط أنابيب مركب لضخ المياه من بشر يتوقع لها الجفاف بين آن وآخر .

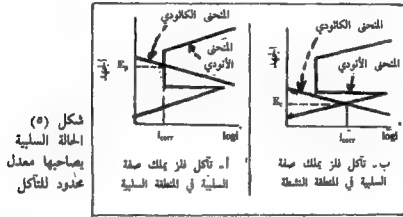
أما أنظمة الحماية الكاثودية فلقد تعرضت لتطور مستمر طوال الحقبة الماضية حيث تعرضت الأجهزة كالأنودات ومقومات التيار إلى تطورات مستمرة بهدف تحسين كفاءتها . كذلك فإن التغطيات تم تطويرها إذ أنها تقدم مساهمة غير مباشرة في تدعيم الحماية الكاثودية . كذلك أجهزة التحكم الآلي في الجهد التي ظهرت في نفس الحقبة السابقة وهي تكون ذات فائدة عظيمة عندما يتعرض الوسط المحيط بالمنشأ الفلزي لتغير متكرر في خواصه التآكلية أو عندما يكون المنشأ الفلزي المراد تطبيق الحماية الكاثودية عليه بعيد للغاية إلا أن الحماية الكاثودية لا يمكن تطبيقها على المنشآت الفلزية المعقدة والتي تتكون من أكثر من مادة إنشاء وتشيد واحدة أو تلك المنشآت التي تتعرض لآوساط آكلة مختلفة .

أساسيات الحماية الأنودية :

من الصور المهمة للسيطرة على التآكل الفلزي هي تسليب (To Passivate) الفلز وذلك عن طريق تطبيق تيار كهربي في الاتجاه الذي يجعله أكثر أنودية . ولقد اقترحت الحماية الأنودية سنة ١٩٥٤ وظلت لمدة عشرة سنوات تحت الاختبارات المخبرية . وهذا النوع من الحماية يمكن تطبيقه على تلك الفلزات والسابائك التي تملك صفة السلبية (Passivity) ومن ثم فهي تطبق على الفلزات التالية : الحديد ، الفولاذ غير القابل للصدأ ، التيتانيوم ، الألومنيوم ، الكروم . وكما هو الحال في حالة الحماية الكاثودية فإن الوسط الأكل لا بد وأن يكون اليكتروليتيًا حتى يمكن تطبيق هذا النوع من الحماية .

أما صفة السلبية فيمكن تعريفها على أنها مقدرة الفلز على التآكل بمعدل أقل بكثير مما هو متوقع له وفقاً والاعتبارات الترموديناميكية . وفي الشكل رقم

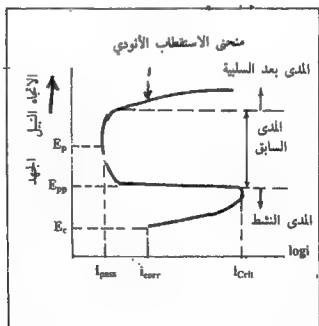
(٥- أ) موضح شكل منحني الاستقطاب لفلز يملك صفة السلبية عندما يتآكل وهو في هذه الصورة السلبية بينما يبين الشكل رقم (٥- ب) منحني الاستقطاب لنفس الفلز عندما يتآكل وهو في الصورة النشطة . ويوضح الشكل (٥- أ) أن معدل التآكل الممثل بكثافة تيار التآكل I_{corr} للفلز وهو في الصورة السلبية أقل بكثير من تيار التآكل عندما يتصرف الفلز وهو في الصورة النشطة وكما هو مبين بالشكل رقم (٥- ب) . أما الحماية الأنودية فهي ببساطة الطريقة التي يحد فيها الفلز على اكتساب صفة السلبية وذلك باستخدام تيار كهربي خارجي أو بعبارة أخرى بتغير قيمة جهد التآكل من القيمة (E_p) وهي جهد التآكل إلى القيمة (E_p) وهي جهد التسليب .



والآن يأتي دور طرح السؤال التالي وهو ما هي المعلومات التي يجب الاطلاع بها حتى يمكن تقرير أن الحماية الأنودية تكون ذات جدوى . وكما بينا فإنه ببدء ذي بدىء يجب أن يكون الفلز مالكا لصفة السلبية . وعادة يكون من الممكن الحصول على بيانات تقريبية عن صفات الفلز من هذه الناحية ولكن لن يكون دائما متوافرا لدينا المعلومات المحددة عن تصرف الفلز في الوسط الاكل الذي سوف يعمل به وبالتركيز الموجود أو درجة الحرارة المتواجدة أثناء الأداء ، ومن ثم فإن الأمر يستلزم تحديد منحنيات الاستقطاب للفلز (أو العديد من الفلزات إذا لم تكن مادة الانشاء والتشييد قد تم

اختيارها بالفعل بعد) في المختبر وذلك في ظروف تقارب على قدر الامكان تلك الظروف التي سوف يخضع فيها المنشأ الفلزي .

أما شكل منحنى الاستقطاب في هذه الحالة فهو موضح بالشكل رقم (٦) . والخطوات العملية اللازمة للحصول على البيانات الضرورية لرسم هذا المنحنى تتطلب العديد من الساعات . ولزيد من الدقة فإنه يفضل إعادة إجراء الاختبار مرتين أو ثلاث . كذلك فإن معدل تغير الجهد يجب أن يتم ببطء شديد وذلك للتأكد من الوصول في كل مرة إلى مرحلة الاتزان وإلا فإن التقديرات للتيار اللازم لاقامة هذا النوع من الحماية سوف تكون مبالغ فيها إلى حد كبير .



شكل (٦) متغيرات الحماية الأنودية

ومن الشكل رقم (٦) نستطيع أن نرى ويوضح أنه في غياب الحماية فإن جهد التآكل سوف يكون له القيمة (E_c) وأن معدل التآكل سوف يكون متناسباً مع قيمة كثافة تيار التآكل (I_{corr}) وهي تعد قيمة عالية من وجهة نظر

الأداء الاقتصادي مما يستدعي دراسة الوضع وتطبيق الحماية الانودية .
 (وليس هذا صحيحاً تماماً دائماً إذ قد يكون السبب هو محاولة تسكين التآكل
 الموضوعي) وذلك عن طريق جعل الفلز يتآكل بمعدل مقداره (Iposs) ولاجراء
 ذلك فلا بد من نقل جهد التآكل من المدى النشط إلى المدى السلبي ويفضل
 أن يكون في منتصف المدى السلبي أو عند القيمة (E_p) . ولتحريك جهد
 التآكل من القيمة (E_c) إلى القيمة (E_p) فإن ذلك يتطلب المرور بالقيمة
 النشطة أي أنه يتحتم علينا تطبيق كثافة تيار تبلغ قيمتها (Icrit) وبمجرد ما
 أجرينا ذلك فإن قيمة صغيرة من كثافة التيار تكون مطلوبة لاستبقاء صفة
 السلبية للفلز . فمثلاً قد يتطلب الأمر تطبيق كثافة تيار مقدارها ٤٠ ملي
 أمبير / قدم^٢ للحصول على صفة السلبية للفلز بينما لا يتطلب استبقاؤها أكثر
 من ٠,١ ملي أمبير / قدم^٢ .

أما المتغيرات الأساسية والتي يمكن الحصول عليها من الشكل رقم (٦)
 في عملية الحماية الانودية فيمكن تلخيصها فيما يلي :

١ - المدى من الجهد الذي يملك فيه الفلز صفة السلبية ويراعي أنه كلما
 كان هذا المدى أعرض كلما كان ذلك أفضل . وعادة تفضل عدة مئات من
 الميلي فولتات ولكن على العموم بعد المدى في حدود ٥٠ ملي فولت مدى كافياً
 للتطبيقات التجارية .

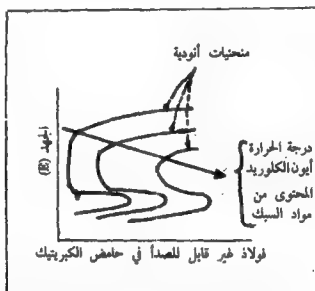
٢ - كثافة التيار اللازمة لبدء الحماية (Icrit) وكلما كانت القيمة
 المطلوبة أقل كلما كان ذلك أفضل .

٣ - قيمة تيار السلبية (Ipass) وهو ذلك التيار اللازم لاستبقاء الحماية
 وترتبط قيمة هذا التيار بقيمة الكلفة العاملة وكلما كانت قيمته صغيرة كلما كان
 ذلك أفضل .

وقد يكون مدى الجهد السلبي الذي يمكن العمل فيه أعرض قليلاً مما

هو موضح بالشكل رقم (٦) ويفسر سبب ذلك لأنه أثناء الانتقال من (E_p) إلى (E_c) فإن التحول من الصورة السلبية إلى الصورة النشطة قد يحدث عند جهد أكثر نشاطاً (E_{pp}) .

وإذا كنا لا زلنا بصدد الاختبارات المختبرية فإنه يكون من الأفضل دراسة مساهمة المتغيرات التي قد تحدث في ظروف البيئة التي يخدم فيها المنشأ الفلزي مثل ظروف التقلب وما هو متوقع للتغير فيها وكذلك الحال بالنسبة لدرجة الحرارة أيضاً تركيز الوسط الأكل إضافة إلى تأثير تواجد الشوائب المتوقعة . . . الخ . فإذا كان المطلوب في النهاية إقامة حماية أنودية جيدة فإن تأثير كافة المتغيرات التي سبق الإشارة إليها على منحني الاستقطاب يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار .



شكل (٧) : درجة الحرارة ووجود أيون الكلوريد يحددان من إقامة الحماية الأنودية بينما زيادة المحتوى من مادة السبك تحقق الحماية .

وفي الشكل رقم (٧) نجد فيه موضح تأثير المتغيرات المختلفة على شكل منحني الاستقطاب الأنودي للفولاذ غير القابل للصدأ في محلول حامض الكبريتيك . ومن الشكل نجد من الواضح أنه إذا تواجد أيون الكلوريد

وارتفعت درجة الحرارة فإن استخدام فولاذ غير قابل للصدأ ذو محتوى عال من المادة المستخدمة في عملية السبك يكون أفضل من وجهة النظر الاقتصادية عن إقامة الحماية الأنودية . على أنه تجدر الإشارة بأن الأمر يحتاج في النهاية إلى إقامة موازنة بين تكاليف الحماية وتكاليف استخدام مادة إنشاء وتشبيد ذات محتوى عال من المادة السابكة .

ويمكن من منحى الاستقطاب الأنودي للفلز تقرير عما إذا كان من الممكن تطبيق الحماية الأنودية على الفلز أم لا . كذلك يمكن أيضاً تقدير مقدار التيار اللازم لتطبيق الحماية . ولإجراء ذلك يكون من المطلوب تحديد قيمة كل من (Icrit) و (Ipas) من منحى الاستقطاب المماثل كما هو موضح بالشكل رقم (٦) إضافة إلى المساحة الكلية للمنشأ الفلزي المراد تطبيق الحماية عليه . والتيار المطلوب سوف يكون كبير بالقدر الذي يحقق الوصول إلى السلبية (Icrit) وهذه سوف تحدد مقدار قدرة مصدر التيار المطلوب ، أما تيار الحماية (Ipas) فهي تحدد قيمة التكاليف العاملة طويلة المدى . وعادة يجري التحقق من مدى دقة قيمة معدل التآكل المحسوب من كثافة التيار (Ipas) ، وهذا يمكن إجراؤه بطريقة النقص في الوزن (ويقتضي هذا الاختبار تعريض عينة من الفلز لفعل الوسط الأكل لفترة زمنية تتراوح بين عدة أيام أو بضعة أسابيع) شرط أن تكون العينة واقعة تحت تأثير جهد كهربى مثبت مساوياً لقيمة جهد الحماية المطبقة (Eport) .

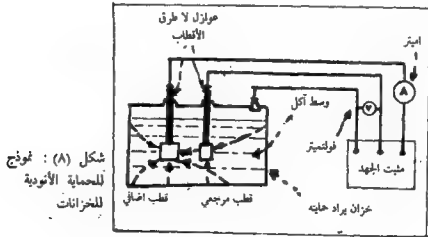
الحماية الأنودية في التطبيق الميداني :

يكون تطبيق جهد الحماية الأنودية عبر المنشأ الفلزي كله من المسائل الحرجة للغاية عند تنفيذ تلك الحماية عملياً . فمن السهل أن نرى من (شكل ٦) أنه إذا ما زاد أو نقص الجهد المطبق عن جهد الحماية زيادة محسوسة أو نقص محسوس فإن الفلز سوف يتآكل بمعدل كبير قد يكون أكبر من معدل تأكله إذا لم يطبق عليه أي نوع من الحماية على الإطلاق ومن ثم

كانت هذه الصعوبة وهي استبقاء الجهد المطلوب ثابتاً عبر المنشأ الفلزّي كله إضافة إلى بعض الصعوبات الفنية الأخرى من الأسباب الرئيسية التي جعلت هناك تباطؤ في الإقبال على هذا النوع من الحماية .

فإذا ما بينت تكاليف الاحتياجات لتطبيق الطاقة الكهربائية اللازمة للحماية الأنودية وفراً في خفض معدل التآكل وما يتبعه من نقص في تكاليف مواد الانشاء والتشييد فإن الخطوة الثانية تكون اختيار التصميم النهائي للمنشأ الفلزّي بحيث يمكن تثبيت جهد الحماية عبر أرجاء المنشأ الفلزّي ككل بقدر متكافئ .

أما التطبيقات الابتدائية لهذا النوع من الحماية فكانت على خزانات ذات أشكال هندسية بسيطة . ولقد سمح ذلك لترتيبات بسيطة للغاية لمثل هذا النوع من الحماية وكما هو مبين بشكل (أ) . ولحسن الحظ فإن الحماية الأنودية تملك قوة كبيرة على القذف ومن ثم فهي تكون مناسبة لحماية المنشآت الفلزّية بالغة التعقيد إذا تم اختيار مواضع مناسبة للكاثود بحيث يكون كل المنشأ الفلزّي واقعاً في المدى السليبي . وقد يكون تحقيق ذلك أمراً صعباً بالنسبة للشقوق العميقة وتتبع ذلك حدوث تآكل نشط عند قاع هذه الشقوق ، ولكن هذه المشكلة يمكن الحد من خطرها باختيار سبيكة أكثر مقاومة تملك قيمة منخفضة لـ (Icrit) .



أما مادة الكاثود فإنها يجب ألا تملك معدل كبير للتآكل في البيئة التي سوف تعمل بها . وعادة يستخدم البلاتين (كتكسيات) أو سبائك أخرى ذات مقاومة عالية للتآكل ، وأما القطب المرجعي الذي يستخدم فهو (Ag/AgCl.Pt/Pt) . أما أهم مساوئ الحماية الأنودية فهي أنها تحتاج إلى تيار كبير لاستظهار صفة السلبية في الفلز ونتيجة لذلك فإنها تحتاج إلى مصدر ذو قدرة عالية للطاقة الكهربائية واستخدام مواد ذات قيمة منخفضة لـ (Icrit) وهذه عادة تكون ذات تكاليف عادية عما هو مطلوب بمجرد تحقيق صفة السلبية . وهناك طرق للحد من هذه المشكلة وأول هذه الطرق أن السرعة التي تتحرك بها من E_c إلى E_p قد تكون غاية في الأهمية وقد يكون من الأفضل تطبيق التيار ببطء ويرجع السبب في ذلك أن قيمة (Icrit) تتناقص عادة إذا لم تتحرك ببطء ولكن يجب أيضاً أن لا يكون هذا التحرك ببطء للغاية وإلا فإن الفلز سوف يتعرض لتآكل شديد في المدى النشط وبمعدل يقارب (Icrit) . ومن الطرق الأخرى للحد من خطر المشكلة التي سبق الإشارة إليها هو تقليل الصفات التآكلية للبيئة التي سوف يعمل بها المنشئ الفلزي ولو لفترة مؤقتة ويتم ذلك عن طريق خفض درجة الحرارة أو تغيير تركيب الوسط أو حتى إضافة معوق مؤكسد . وفي التطبيقات التي يستخدم فيها الفولاذ غير القابل للصدأ فإنه يكون من الممكن تطبيق سلبية صناعية باستخدام حامض النيتريك قليل إضافة الوسط الأكل وتطبيق تيار الحماية ، وهناك طريقة أخرى وهي اختزال المساحة الابتدائية التي سوف تجري عليها الحماية ويمكن إجراء ذلك بعدم ملء الخزان كلية بالوسط الأكل في البداية أو عمل أجزاء من المنشئ الفلزي حتى يمكن تطبيق الحماية الأنودية على بقية الأجزاء الأخرى .

وهناك طرقاً أيضاً لخفض التكاليف العاملة . فبمجرد الوصول إلى صفة السلبية فإنه يكون من الضروري تطبيق تيار الحماية بصفة مستمرة . ففي بعض الأحيان يكون من الممكن التشغيل بتطبيق التيار لفترة زمنية

تساوي تقريبا ١٪ من الزمن الكلي بمعنى تشغيل التيار لمدة خمس ثوان ثم إيقافه لمدة ٥٠٠ ثانية . ويفيد هذا التصرف في أنه بالإضافة إلى توفير الطاقة الكهربائية فإنه يمكن استخدام نفس الأجهزة لتطبيق الحماية الأنودية على عدة منشآت فلزية أخرى قريبة في آن واحد . وبإقامة نظام للسيطرة الآلية يتحكم في فترة تطبيق التيار وقطعه يمكن تطبيق الحماية الآلية يتحكم في فترة تطبيق التيار وقطعه يمكن تطبيق الحماية الأنودية على منشآت أو أكثر باستخدام مصدر تيار واحد .

أما تأثير التقلب على معدل التآكل للفولاذ التي تملك صفة السلبية فهو تفسير معقد . وهذه أيضاً حقيقة بالنسبة للاستقطاب الأنودي بالنسبة لهذه الفلزات . ففي بعض الأحيان نجد أن التقلب يخفض من قيمة التيار المطلوب للحماية الأنودية بينما في بعض الفلزات الأخرى يعطي الأثر المعاكس . أما الاحتياجات من التيار الكهربائي اللازمة لاستبقاء صفة السلبية فهي تعد منه مؤثر أثناء إقامة هذه الحماية ، فهي تعطي مؤشر جيد لما يحدث على سطح الفلز فإذا زادت قيمة التيار فإن ذلك يعني أن معدل التآكل قد ازداد وأن بعض المتغيرات المؤثرة في صفات الوسط الأكل قد خرجت عن نصابها .

مزاي ومساوىء الحماية الأنودية :

لحق الحماية الأنودية تطبيقات عديدة وفي مجالات مختلفة إلا أن أكثرها أهمية هي تلك المطبقة على الفولاذ أو الفولاذ غير القابل للصدأ الذي يعمل في وجود حامض الكبريتيك ومن هذه التطبيقات ما هو بسيط كما هو الحال في خزانات التخزين ومنها ما هو معقد كالمبدلات الحرارية ذات الأنابيب والغلاف أو تطبيقات غير عادية كتلك المتنقلة والتي تطبق على الناقلات البحرية وعربات السكك الحديدية . أما المزايا الأساسية للحماية الأنودية فيمكن تلخيصها فيما يلي :

- ١ - انخفاض قيمة التكاليف العاملة بها .
- ٢ - امكانية تطبيقها على مدى عريض من الأوساط الآكلة .
- ٣ - تملك قوة قذف عالية مما يمكنها من حماية منشآت معقدة مع استخدام عدد قليل من الأقطاب الإضافية .
- ٤ - يمكن التنبؤ بمدى جدواها مختبرياً .
- ٥ - تكون قيمة التيار المستخدم لاقامة الحماية مؤشر جيد لمعدل حدوث التآكل .

أما أهم قيود الحماية الأنودية فهي :

- ١ - لا يمكن تطبيقها إلا على الفلزات التي تملك صفة السلبية في الوسط الأكل المعنى .
- ٢ - إن تكاليف نصبها وإقامتها مرتفعة فهي تتطلب مثبت للجهد وأقطاب مرجعية وأقطاب إضافية وقيمة عالية للتيار في البداية .
- ٣ - قد يصبح معدل التآكل مرتفعاً للغاية إذا خرجت المجموعة عن حدود السيطرة .
- ٤ - وجود مخاطر حدوث التآكل داخل الشقوق .

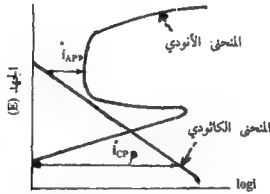
مقارنة بين الحماية الأنودية والحماية الكاثودية :

جرت العادة على إجراء مقارنة بين الحماية الأنودية والحماية الكاثودية نظراً للتشابه الكبير بينهما وعلى الرغم من أن كلتا الطريقتين تعد منافسة للأخرى إلا أن كل منهما يعد مكماً للآخر . فإذا كانت كلتا الطريقتين تحت الدراسة لنفس التطبيق فإن المقارنة تكون معقدة وصعبة وعلى الرغم من ذلك فإن المقارنة بين هاتين الطريقتين يمكن أن توضح نقاط الاختلاف بينهما وهذا

بطبيعة الحال سوف يجد من فرص إساءة التطبيق لأي من الطريقتين بواسطة متخصص في الطريقة الأخرى .

وأهم الاختلافات الرئيسية التي تحبذ استعمال الحماية الكاثودية ما يلي :

١ - إن هذا النوع من الحماية يمكن تطبيقه لكافة الفلزات وليس فقط بتلك التي تملك صفة السلبية .



i_{AP} = أقصى كثافة تيار تلزم لإقامة الحماية الأنودية .
 i_{CP} = أدنى كثافة تيار تلزم لإقامة الحماية الكاثودية .
 ملاحظة : التغطيات تقلل من قيمة التيار المطلوب .

شكل (٩) المقارنة بين التيار المطلوب لإقامة الحماية في حالة الحماية الأنودية والحماية الكاثودية .

- ٢ - يمكن تطبيقها دون الحاجة إلى استخدام مصدر خارجي للتيار الكهربائي وذلك عن طريق استخدام أنودات مضحية بها .
- ٣ - انخفاض تكاليف إقامة هذا النوع من الحماية .
- ٤ - الحماية الكاثودية حماية مأمونة التطبيق .

أما الحماية الأنودية فهي تملك المزايا التالية :

١ - إنها يمكن أن تتصدى لأوساط آكلة أشد قسوة من تلك التي يمكن أن تتصدى لها الحماية الكاثودية .

٢ - التكاليف العاملة في هذا النوع من الحماية أقل ويمكن ملاحظة ذلك من الشكل رقم (٩) والذي يوضح مقارنة بين تيار الحماية في كل حالة .

٣ - تملك قوة قذف عالية وذلك فهي تحتاج إلى عدد قليل من الأقطاب .

٤ - أسهل في التنبيؤ في مدى جدواها ويمدى ملاءمتها للتصميمات المختلفة ومقارنة بالطرق الأخرى - فإن الطريقتين تتميزان بأنهما يمكن تطبيقهما على المنشآت القائمة بالفعل والمنشآت المدفونة وهناك ميزة غير مباشرة لتلك الطريقتين وهي أنها يجعلان مطبقهما على المام بمدى حدوث التآكل وقبل أن يستفحل الأمر وهذا يحدث لأن هذه الطرق بطبيعتها تتطلب الفحص الدولي والمستمر وبالتالي فإنها لا تترك شيئاً محلاً للنسيان وذلك بعكس الطرق الأخرى كالتغطيات واستخدام المعوقات .

وتلك الطريقتين تتميزان بأنهما يمكن استخدامهما لتلافي التآكل الموضعي مثل تآكل الشقوق الاجهادي وبالطبع فإنه يكون هناك ضرورة للعزل الجيد ولا تستطيع أبداً من الطريقتين إقامة الحماية بكفاءة في الأوساط الأليكتروليئية أو التآكل الجوي العادي .

التصدي للتآكل الفلزي بالتغطيات

التغطيات الفلزية والغير عضوية هي من التغطيات الشائعة للسيطرة على التآكل ويتوقف اختيار نوع التغطية على كل من : الوسط الأكل ، طريقة

التطبيق ، نوع الفلز المراد تغطيته اضافة إلى نوع الترابط بين الفلز المغطى والتغطية نفسها .

التغطيات هي أكثر الطرق المستخدمة شيوعاً للتصدي لعملية التآكل الفلزي . ويتلخص عمل التغطيات في الحد من عملية التآكل الفلزي في أنها تقوم بعزل الفلز عن الوسط الأكل كلية أو أنها تؤخر حدوث التفاعل بين كل من الفلز المراد حمايته والوسط الأكل .

وبصفة عامة فإن التغطيات لا تستخدم لحماية الفلزات من أثر الكيمائيات القوية ولكنها عادة تستخدم في الأوساط المتعادلة ومقاومة التآكل الجوي أو التآكل في الماء أو في داخل التربة .

وحتى يكون في مقدور المرء أن يقرر عما إذا كانت التغطيات هي الحل الأمثل للتصدي لعملية التآكل ثم ما هو أفضل نوع من هذه التغطيات يمكن استخدامه ، فلا بد له أن يكون ملماً بما هو متاح من أنواع التغطيات المختلفة ومجال تطبيق كل منها ، وهذا ما سوف نقوم باستعراضه الآن . إلا أنه يجب أن يكون معلوماً إن تلك التغطيات والتي تطبق لأغراض أخرى غير التصدي لعملية التآكل كتلك التي يتم تطبيقها بهدف تحسين المظهر أو زيادة المقاومة لعوامل البري أو تحسين الخواص الكهربائية . . . الخ . سوف لا تؤخذ محط الاعتبار خلال دراستنا هذه .

والياً توجد مئات من الأنواع المختلفة من التغطيات . والكثير منها عبارة عن خلاط من مكونات مختلفة ونسب مختلفة لتحقيق خصائص معينة وتباع تحت أسماء تجارية مختلفة أيضاً . وهذا التعدد في الأنواع والتراكيب والأسماء يجعل مهمة الشخص القائم بعملية الاختيار للتغطية لتحقيق هدف معين عملية بالغة الصعوبة خصوصاً إذا كان المطلوب ثلاثة أنواع أو أكثر من التغطيات على أساس تطبيق كل منها فوق الآخر وذلك حتى يتحقق في التغطية الناتجة الأداء المنشود .

ولعله من المفيد الآن تصنيف التغطيات إلى ثلاثة أنواع مختلفة على النحو التالي :

١ - التغطيات الفلزية .

٢ - التغطيات الغير عضوية .

٣ - التغطيات العضوية .

وفي خلال هذا المقال سوف يتم التركيز على كل من التغطيات الفلزية والغير عضوية والعوامل المختلفة التي تؤثر في عملية اختيار التغطية الأمثل والطرق المختلفة للتطبيق وسوف تترك التغطيات العضوية لمقال مستقل نظراً لأنواع العديدة المتوفرة في هذا المجال والخصائص المختلفة لكل منها .

التغطيات الفلزية

يمكن تطبيق التغطية بالفلزات وفي بعض الأحيان بالسبائك الفلزية على تقريباً معظم الفلزات والسبائك وذلك باستخدام طريقة أو أكثر من تلك الطرق المدرجة بالجدول رقم (١) . أما سمك طبقة التغطية فإنه يتراوح بين جزء واحد من مائة ألف جزء من البوصة إلى ربع بوصة وذلك يتوقف على طريقة التطبيق المستخدمة . وعادة يكون سمك طبقة التغطية محسوباً ضمن التجهيز النهائي للجسم ، كما أنه أحياناً يطبق ليعمل كبطانة لتطبيق تغطية واقية أخرى عليه .

جدول رقم (١)

الطرق المختلفة لتطبيق التغطيات الفلزية

Hot Dipping	- الغمر الساخن
Metal Spraying	- الرش الفلزي
Cladding	- التكبسية

Cementation	- السمنتية
Vapor Deposition	- التكثف للبخار
Electroplating	- الطلاء الكهروكيميائي
Electroless	- الطلاء اللاكهربي
Mechanical Plating	- الطلاء الميكانيكي
Metalizing	- التغليف

وقبل الاسترسال في شرح الطرق المختلفة لتطبيق التغطيات الفلزية فإننا سوف نقوم بتقسيم تلك التغطيات إلى نوعين مختلفين وهما التغطيات الأنودية (أو الأكثر نشاطاً) بالنسبة للفلز المراد تغطيته وتلك التغطيات الكاثودية (أو الأكثر نبلاً) بالنسبة للفلز المراد تغطيته . فمثلاً بالنسبة للفلوإذ تعد كل التغطيات من الفلزات التالية :

الحارصين والألمونيوم والكاديوم ضمن المجموعة الأولى أي التغطيات الأنودية أو الأكثر نشاطاً بينما نعد كلاً من التغطيات من الفلزات النيكل والنحاس والكروم ضمن المجموعة الثانية أي التغطيات الكاثودية أو الأكثر نبلاً .

والآن لو حدث خدش للفلز المغطى في التغطية وظهر منه الفلز الأصلي وتعرض لفعل الوسط الأكل لتكونت خلية تآكل جلفانية وسوف يتوقف الأداء في هذه الخلية (بمعنى أي الفلزين المغطى أو التغطية سوف يعمل كأنود وأنها سوف يعمل ككاثود) على نوع التغطية المستخدمة وذلك من حيث إذا كانت أكثر نبلاً أو أكثر نشاطاً من الفلز المغطى . فإذا كانت التغطية من فلز أكثر نشاطاً فإن التغطية سوف تعمل كأنود وتتآكل بينما يؤثر الفلز المغطى ككاثود ويحمي من عملية التآكل .

أما إذا كانت التغطية من فلز أكثر نبلاً أو أقل نشاطاً فإن التغطية في

هذه الحالة سوف تعمل ككانود بينما يعمل الفلز المغطى والظاهر عند الخدش
كانود ويتآكل .

ومن المهم هنا أن نلاحظ أنه بينما تكون المساحة الكاثودية كبيرة
(مساحة التغطية) وتكون كثافة التيار عليها منخفضة فإن المساحة الأنودية
(مساحة الخدش) تكون صغيرة ولذا تكون كثافة التيار على المساحة الأنودية
عالية مما قد يؤدي إلى حدوث التآكل والذوبان ويعمق أشد مما قد يؤدي إلى
تكون حفرة أو نفرة في جسم الفلز ويصبح وجود التغطية في هذه الحالة أضر
من عدم وادوها .

وبما تقدم يتضح أنه من المهم للغاية وعند استخدام تغطيات أكثر نبلاً
أن تختار طريقة التطبيق بحيث تنتج تغطيات خالية من المسام والعيوب لأن
هذه المسام تكون شديدة للخطورة - ولذا يجب أن تزود طريقة التطبيق في هذه
الحالة بسبل السيطرة على نوعية التغطية الناتجة . أما إذا كانت التغطية من فلز
أكثر نشاطاً فإن التغطية في هذه الحالة هي التي سوف تتآكل محافطة على الفلز
دون تآكل .

ومن ثم فإن التغطيات الأكثر نبلاً تحتاج إلى عناية أكبر عند التطبيق
والخدمة عن التغطيات الأكثر نشاطاً حتى يمكن تجنب حدوث خدوش وما
يتبع ذلك من تآكل خطير . ومن ناحية أخرى فإن التغطيات الأكثر نشاطاً
تكون مساوئها أنها تتآكل بمعدل أسرع ولذلك يتوجب تطبيقها بسمك أكبر .
ولكن قد يكون التطبيق بسمك أكبر ليس مفيداً من الناحية الاقتصادية كما أنه
يؤدي إلى حدوث زيادة كبيرة في وزن الفلز المراد تغطيته وحمايته .

(وبالطبع فإن التغطيات الأكثر نبلاً يجب أن تطبق بزيادة في السمك
وذلك حتى يمكن القضاء على العيوب وأخطرها المسامية كما أوضحنا سلفاً) .

ويجب أن يكون معلوماً أن نواتج عمليات التآكل للتغطيات الأنودية
نشوه من مظهر الفلز المغطى - كما أنها قد تتداخل مع المنتج المراد انتاجه مما

يقلل من قيمته ، أيضاً فإن هذه النواتج قد تكون ضارة من الناحية الميكانيكية حيث تؤدي هذه النواتج إلى حدوث تغيير في الحجم ، كما أنها تزيد من معامل الاحتكاك في المناطق المتحركة . وعادة تكون التغطيات الأكثر نشاطاً أقل من حيث التكاليف عن تلك التغطيات الأكثر نبلاً .

التغطية بالغمر الساخن :

وتتلخص عملية تطبيق التغطية في هذه الحالة في غمر الجسم الفلزي المراد تغطيته لحمايته من عملية التآكل في حوض يحتوي على المادة المراد استخدامها كتغطية على صورة مصهور . ويجب أن يكون معلوماً أنه يجب أن تكون نقطة الانصهار للمادة المراد التغطية بها أقل من نقطة انصهار الجسم الفلزي المراد تغطيته وذلك حتى لا ينصهر الأخير . ومن الأمثلة الشائعة لهذا النوع من التغطية هو تغطية الفولاذ بالحارصين بما يعرف بالفولاذ المجلفن . وأثناء عملية الغمر تتكون رابطة ميتلورجية قوية بين التغطية وبين الفلز المراد تغطيته . أو بمعنى آخر فإن سلسلة من السبائك بين الحارصين والفولاذ تتكون لتكون التغطية وهذه السبائك تزداد فناً في الحارصين ، كلما ابتعدنا عن الفلز المراد تغطيته (الفولاذ) وتزداد فناً في الحديد كلما ازدادنا منه قرباً .

وقد تشكل مثل هذه السبائك مشكلة خصوصاً إذا كانت القوى الميكانيكية للسبيكة المكونة أقل من الفلز الأصلي ومثال ذلك حالة الحديد مع الحارصين ، كما يمكن لهذه السبائك أن تكون مفيدة إذا كانت مقاومتها للتآكل أكثر بكثير من الفلز الأصلي . ومثال ذلك حالة الحديد مع القصدير . وعادة تكون مثل تلك التغطيات التي يتم تطبيقها بطريقة الغمر الساخن طيبة . وعادة تستخدم هذه الطريقة لتطبيق تغطيات ذات سمك كبير وعندما تكون المجسمات المراد تغطيتها غير معقدة الشكل والتركيب .

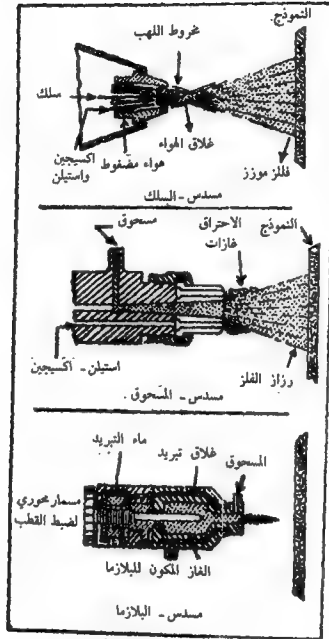
كذلك تستخدم هذه الطريقة عندما يكون التجانس في السمك ليس مطلباً أساسياً .

التغطية بالرش الفلزي :

الرش الفلزي أو التفليز . . . Metallizing . . . أو الرش بالذهب يعني تطبيق بالرش لقطيرات من الفلز المنصهر على السطح المراد تغطيته . ويمكن استخدام العديد من الغازات في هذه الحالة ويسمك يتراوح ما بين ٠,٠٠٢ إلى ٠,١ بوصة . وعادة ما تكون التغطية في هذه الحالة مسامية ، إلا أنه يمكن تحويلها إلى تغطية غير مسامية عن طريق تطبيق طبقة مألثة من بوبه عليها . وتعد هذه الطريقة من الطرق الجيدة إذا كان من المخطط له فيها بعد عمل تغطية تلوها لأنها تسمح بتواجد ترابط قوي بين الفلز المغطى والتغطية نفسها . وعلى أية حال فإن المسامية تكون غير ذات أهمية إذا كانت التغطية تنصرف بصفة أنودية بالنسبة للفلز الجاري تغطيته . وذلك كما هو الحال في حالة الفولاذ المغطى بطبقة من الزنك أو الفولاذ المغطى بطبقة من فلز الألمونيوم .

ولقد كان الرش الفلزي محط اهتمام مكثف طوال القرن الماضي . ويرجع السبب في ذلك إلى أن التغطيات بفلزات مثل الخارصين أو الألمونيوم أصبح من الممكن اجراؤها على المنشآت الفلزية ذات الأحجام والأشكال المختلفة في موقع العمل نفسه ، بينما لم يكن من الممكن تطبيق هذا النوع من التغطيات في الماضي إلا في مصانع خاصة . والآن أصبح التابع التالي :

صنفرة الفلز ثم رشه فلزياً ثم عمل تغطية مألثة للمسام من الطرق الأكثر فاعلية والأكثر رواجاً على المنشآت الفولاذية عن تغطيتها بعدة طبقات من البويات التقليدية . كما أن امكانية تطبيقها الآن في موقع العمل جعلها سهلة الاستخدام في صيانة وإعادة ما ينهار منها لسبب أو لآخر . ويسبب التطور المستمر في طرق ومعدات الرش الفلزي جعل من الممكن الحصول على تغطيات بهذه الطرق تبلغ من حيث السمك سمكاً بسيطاً لا يتجاوز ٠,٠٠٧ من البوصة .



شكل (١) تغطية الفلزات بالرش

وهناك ثلاثة طرق مختلفة للتغطية الفلزية بطرق الرش الفلزي وهذه الطرق الثلاث موضحة بالرسم في الشكل رقم (١). وفي طريقة استخدام السلك أو المسحوق الفلزي نجد أن الفلز المراد التغطية به يزود إلى مسدس

الرش على صورة سلك أو مسحوق حيث يتم صهره ، ويتم ترزيز المصهور الناتج باستخدام تيار من الهواء المضغوط ، والذي يحمل الجسيمات المنصهرة من الفلز إلى أن ترسب على السطح المطلوب تغطيته والذي يستوجب أن يكون قد مر بمرحلة اعداد مسبقة لعملية الرش . أما الطريقة الأحدث وهي طريقة البلازما فهي تستخدم أيضاً مسحوق الفلز . ويتم تفكيك غاز حامل من الأرجون أو التروجين في قوس كهربى حيث ترتفع درجة الحرارة خلال تيار الغاز أثناء عملية التفكك هذه إلى من ١٥٠٠ - ٢٠٠٠°ف . ثم يدفع مسحوق الفلز خلال الغاز وهو في هذه الظروف فينصهر لحظياً ويدفع في مواجهة السطح المراد تغطيته . وتستخدم طريقة البلازما أيضاً في تطبيق تغطيات غير فلزية (مثل التغطية بالحراريات والمينا والثرميت) وذلك على الرغم من أن تطبيق الأنواع الأخيرة يجري عادة لزيادة مقاومة الفلز لعمليات التعرية والبري أكثر من تطبيقها للتصدي لعملية التآكل .

التكسية الفلزية :

تجري عملية التكسية للسيطرة على التآكل في الصناعات الكيماوية . فمثلاً تكسية الفولاذ بالفولاذ الغير قابل للصدأ أو بالنحاس أو بسبائك النيكل أو التيتانيوم أو الفلزات الغالية مثل التنتالم أصبحت من العمليات واسعة الانتشار الآن . فيمكن مثلاً تكسية ألواح من الفولاذ بسبك ٣/٤ من البوصة بالواح من الفولاذ الغير قابل للصدأ بسبك ١/٨ بوصة . وتكون النتيجة لذلك أن يقدم الفولاذ الغير قابل للصدأ مقاومة عالية للتآكل بينما يقدم الفولاذ بالسبك العالي القوى والمتانة المطلوبة . ويستخدم مثل هذه الازدواجات في تشييد أوعية الضغط والمفاعلات والمراجل والمبادلات الحرارية وخزانات التخزين .

أما ربط الفلزين معاً فيجري بسحب الفلزين معاً على الساخن . حيث تولد رابطة فلزية تربط بين الفلزين معاً . أما أهم مشاكل التآكل المتعلقة

بالفلزات المطبق عليها تغطية فلزية فيمكن تلخيصها فيما يلي :

١ - انتشار بعض العناصر الغير مرغوب فيها من الخلفية الفلزية إلى التغطية الفلزية أثناء عملية تطبيق التغطية نفسها أو أثناء عمليات اللحام وخلال عمليات اللحام وخلال عمليات التشغيل والتشكيل والنصب في الموقع .

٢ - حدوث تدهم في البناء الفلزي للتغطية وذلك عند اعطاء التغطية المعالجات الحرارية التي يتوجب إجراؤها على الخلفية الفلزية بقصد تحريرها من الاجهادات الميكانيكية المخزونة بها .

وكلا المشكلتين يمكن مواجهتهما عندما يتم تغطية الفولاذ الغير قابل للصدأ من النوع الاستوني على الفولاذ الكربوني ، حيث يمكن للكربون أن ينتشر من الفولاذ الكربوني ويسبب التآكل فيما بين الحبيبات في الفولاذ الغير قابل للصدأ (ويرجع السبب في ذلك إلى تكون كربيد الكروم) خصوصاً إذا ما تم تسخين هذه الأوعية لتحريرها من الإجهادات المخزونة إلى درجة حرارية تقارب ١٠٠٠°ف وللتخلص من هذه المشكلة عادة يستخدم الفولاذ ذو المحتوى المنخفض من الكربون والذي يتم تغطيته بالفولاذ الغير قابل للصدأ . أما المشاكل التي يمكن أن تعزي إلى عملية اللحام فإنه يمكن التغلب عليها وذلك عن طريق إجراء عملية اللحام للفولاذ الأصلي وللتغطية الفلزية بالطريقة الصحيحة والموضحة بالشكل رقم (٢) حيث يجد من عملية تخفيف أحد الفلزين بواسطة الآخر أثناء عملية اللحام .

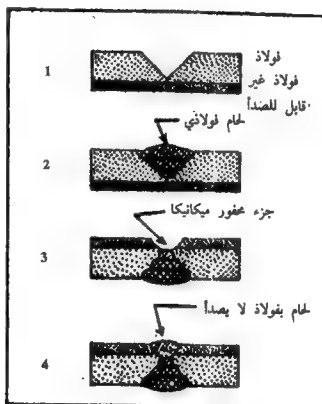
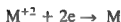
الطلاء الكهروكيميائي :

الطلاء الكهروكيميائي أو الترسيب الكهروكيميائي هو إحدى طرق التغطية المعروفة منذ أمد طويل والممدى لتلك الفلزات التي تجري بها عملية التغطية أو تلك التي تجري عليها التغطية هو مدى عريض ويتميز الطلاء الكهروكيميائي بأنه يعطي تغطية متجانسة من حيث السمك أكثر من تلك

التي يمكن الحصول عليها بطريقة الغمر الساخن كما تتميز التغطية التي يتم الحصول عليها بطريقة الطلاء الكهروكيميائي بأنها أقل من حيث التركيب حتى من طرق الرش والتي سبق التعرض لها .

أما أساس عملية الطلاء الكهروكيميائي فيمكن توضيحه بالمعادلة

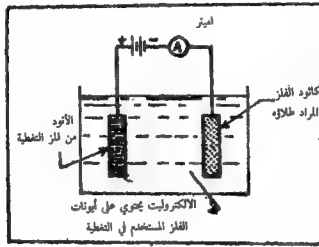
التالية :



شكل (٢) طريقة اللحام للحد من التخفيف .

وتوضح هذه المعادلة أن عملية الطلاء الكهروكيميائي هي إحدى العمليات الكاثودية حيث يجري اختزال أيونات الفلز المتواجدة في المحلول لترسب على صورة ذرات فلزية متعادلة على السطح المراد طلاؤه . وعلى

ضوء ما تقدم فإذا كان من المطلوب اجراء عملية طلاء كهروكيمياوي لجسم فلزي معين فإنه يجب جعل هذا الجسم الفلزي يعمل ككاثود في خلية تحليل كهربي وكما هو مبين بالشكل رقم (٣) . أما المحلول الأليكتروليتي المستخدم في الخلية فيجب أن يحتوي على أيونات الفلز المراد الطلاء به . وعادة يكون المصدر الأساسي لهذه الأيونات في معظم عمليات الطلاء الكهروكيمياوي وليس كلها - هو الأنود الذي يجب أن يكون من الفلز المراد اجراء عملية الطلاء الكهروكيمياوي به .



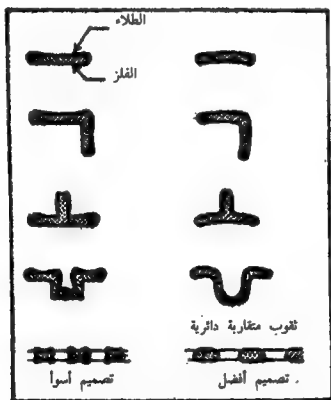
شكل (٣) خلية الصقل الكهروكيمياوي .

وعند مقارنة الطلاء الكهروكيمياوي بالتنغية عن طريق الغمر على الساخن نجد أن الطلاء هو عبارة عن طبقة حقيقية مرسبة عند السطح الفاصل للفلز المراد تغطيته ولا توجد فرصة في هذه الحالة بين التنغية والفلز المغطى للتداخل وتكوين السبائك وذلك كما هو الحال في حالة التنغية بالغمر على الساخن .

ولعل الاحتياج إلى خلية تحليل كهربي يعد أولى القيود على حجم وشكل المجسمات الفلزية التي يمكن تطبيق التنغية الكهروكيمياوية عليها . وفي بعض الأحيان فإنه تتوفر في السوق ألواح فلزية جاهزة الطلاء

الكهروكيمياوي عليها بحيث يمكن بعد ذلك تشغيلها وتشكيلها إلى منشآت بالغة التعقيد . ويجب التنويه هنا إلى أن سمك ونوع طبقة الطلاء المرسبة بالطرق الكهروكيمياوية ويتوقف إلى حد بعيد على الاعداد السابق للسطح المراد تطبيق الطلاء عليه اضافة إلى باقي المتغيرات المعروفة الأخرى مثل :

درجة الحرارة ، زمن تطبيق الطلاء ، كثافة التيار المستخدم أثناء عملية الطلاء ، تركيب حمام الطلاء (أي الأليكتروليت المستخدم في خلية الطلاء الكهروكيمياوي) . كذلك تصميم الجسم المراد طلاؤه يؤثر أيضاً كمؤثر أساسي . وفي الشكل رقم (٤) موضح كيف يجب أن يكون عليه التصميم إذا ما أريد الحصول على طلاء جيد . والقاعدة المستخدمة هنا هي غاية في البساطة .



شكل (٤) نماذج طلاء يعتمد على الشكل .

وتتلخص في تجنب تواجد الأحرف الحادة أثناء تصميم المجسم الفلزي مع استخدام الأحرف المحدبة كلما أمكن ذلك .

ومن الشائع في عمليات تطبيق الطلاء الكهروكيميائي إجراء تغطيات بعدة فلزات على التتابع على السطح المراد طلاؤه من أجل الحصول على طلاء جيد . فعلى سبيل المثال . . إذا ما أريد طلاء الفولاذ بالكروم فإنه يتوجب في البداية طلاء الفولاذ بالنيكل وذلك قبل تطبيق الطلاء بالكروم ويكسب النيكل الفولاذ مقاومة عالية في مجابهة التآكل ، كما أنه يشكل أرضية جيدة يمكن تطبيق الطلاء بالكروم عليها عما إذا تم تطبيقه مباشرة على سطح الفولاذ . أيضاً فإن العملية السابقة يمكن أن تجري على نحو آخر وذلك كما يلي : طلاء الفولاذ أولاً بالنحاس قبل تطبيق الطلاء بالنيكل ثم يتبع ذلك الطلاء بالكروم . ويفيد النحاس في هذه الحالة في عمل أرضية متماسكة تماماً على الفولاذ وتتقبل التغطية بالنيكل بشكل جيد . كذلك فإن تواجد النحاس يخفف من السمك الواجب تطبيقه من النيكل والكروم وبالتالي تنخفض تكاليف التغطية ككل .

ومن المشاكل التي تجابه عملية الطلاء الكهروكيميائي هي مشكلة تماسك طبقة الطلاء على السطح الفلزي المراد تغطيته وعادة يعزى سوء تماسك طبقة الطلاء إلى عدم الاعداد الكافي للسطح المراد تغطيته قبيل عملية الطلاء بمقدار أكبر من اعزائها إلى سوء ظروف تطبيق طبقة الطلاء . ففي أثناء الاعداد المسبق للسطح المراد تطبيق طبقة الطلاء عليه يجب التخلص من :

آثار الزيوت والشحوم والقشور ونواتج عملية التآكل إضافة إلى غشاء الأكسيد الذي يلزم سطوح الفلزات كذلك فإنه يجب التخلص من أي آثار لأي نوع من الطلاء يكون قد سبق تطبيقه على السطح الفلزي ومن المشاكل الأخرى التي تجابه عمليات الطلاء الكهروكيميائي مشكلة الهشاشة بفعل

الهيدروجين والتي تعد من أخطر المشاكل إذا لم تؤخذ بعين الاعتبار . فعندما يوضع الجسم الفلزي في خلية التحليل الكهربى ويوصل كهربياً بحيث يتصرف ككاثود فإنه من الممكن أن يحدث عند سطح هذا الجسم الفلزي أكثر من تفاعل كاثودي واحد . فقد يحدث مثلاً اختزال للهيدروجين وفقاً للمعادلة :



كذلك يمكن للهيدروجين أن يتواجد أثناء عمليات الاعداد الكيمىاوى أو الكهروكيمىاوى للسطح المراد طلاؤه بقصد التخلص من الشوائب المتصقة به والتي سبق الإشارة إليها . وإذا ما تواجد الهيدروجين بكميات كافية في الصورة الذرية فإنه يمكن له أن ينتشر داخل الجسم الفلزي ويكون هيدريد الفلز ويحتبس داخل تجاويف قد تكون متواجدة داخل التركيب البنائى للفلز ومع الوقت وزيادة تراكمه يرتفع ضغطه مما يؤدي إلى حدوث شروخ في الفلز نفسه أثناء الخدمة . هذا بالإضافة إلى أن هيدريدات الفلزات جميعها هشة . وتظهر هذه المشكلة بصفة تكرارية في الفولاذ عالي المانة من النوع المارتزيتي . ويمكن الحد من هذه المشكلة وذلك عن طريق التخلص من الهيدروجين بعد تطبيق طبقة الطلاء . ويجري ذلك عن طريق تسخين المجسمات المطلوبة لعدة ساعات عند درجة حرارة تبلغ ٤٠٠°ف .

ويمكن تطبيق طلاء من سبائك على الفلزات . وأكثر السبائك شيوعاً في هذا الخصوص سبيكة النحاس الأصفر . وهناك تجارب على المستوى المعملى للطلاء بالفولاذ الغير قابل للصدأ والطلاء بسبائك النيكل مع الكروم إلا أن النتائج التي تم التوصل إليها ليست مشجعة من الناحية الاقتصادية مثل طرق التطبيق الأخرى . أما ترسيب الفلزات كهروكيمىاوىاً من مصهور أملاحها عند درجات حرارة تتراوح بين ١٥٠٠ - ٢٠٠٠°ف فقد تم دراسته أيضاً . وتكون طبقة الطلاء التي يتم الحصول عليها في هذه الحالة مكونة

مؤلفة من سبيكة من الفلز المراد تغطيته والفلز المستخدم كتغطية ، والذي يفضل أن يعمل كأنود بالنسبة لفلز المغطى وهناك طرق أخرى عديدة لتطبيق تغطية فلزية وأهمها الترسيب الكيماوي للبخار وتستخدم هذه الطريقة بصفة أساسية لتطبيق تغطية من الألومنيوم على الفلزات الحديدية . كذلك هناك طريقة الطلاء الميكانيكي باستخدام مساحيق الفلزات وتستخدم هذه الطريقة بصفة أساسية في حالة تغطية الفولاذ بطبقة من الحارصين أو الكادميوم أو بعض الفلزات الأخرى . وأهم مميزات الطريقة الأخيرة (والتي كثيراً ما يشار إليها بالطلاء اللاكهروكيماوي) إنها تتخلص من عيب الهشاشة بفعل الهيدروجين .

التغطيات الغير عضوية

عادة يتم تغطية الفلزات بطبقة من الخزف أو المسأ أو الزجاج عن طريق صهرها على سطح الفلزات بقصد حمايتها من التآكل . أما التغطيات من الخزف والمينا فعادة تطبق على الفولاذ والألمنيوم بسبك يتراوح بين ٠,١٠٤ - ٠,١ بوصة . وتستخدم هذه التغطيات في إنتاج الأدوات والأجهزة المنزلية ، كذلك فإنها تلاقي بعض التطبيقات الصناعية كما هو الحال في مصانع إنتاج الأغذية كذلك في خطوط تكييف الهواء وفي خطوط التوصيل إلى المداخل . أما التغطيات الزجاجية للاستخدامات الكيماوية فهي تتكون أساساً من السيليكا وعادة يتراوح سمكها فيما بين ٠,٠٤ - ٠,٠٨ بوصة وتطبق بصفة أساسية على الحديد وعلى السبائك التي تتكون أساساً من النيكل . وتتميز التغطيات الزجاجية في أن لها القدرة لمقاومة أنواع مختلفة من الكيماويات والتي تشمل الأحماض القوية (فيما عدا حامض الهيدروفلوريك) . ولكن مثل هذه التغطيات تكون غير مناسبة على الإطلاق في حالة القلويات المركزة الساخنة . ويجب أن تكون التغطية الزجاجية متماسكة تماماً على سطح الفلز وخالية من المسام تماماً لأنه لا سبيل في هذه

الحالة لوقاية الفلز من التآكل بالتضحية وكما أوضحنا في حالة الفولاذ المجلفن كما أنه لا توجد وسيلة لهذه التغطيات الزجاجية بأن تقوم بأي دور معوق لعملية التآكل إذا كانت مسامية . ومن أهم العيوب التي تقيد استخدام تلك التغطيات الزجاجية هي كونها هشة وأنها تكون عرضة للتشريح والتشقق عند تعرضها للصدمات الحرارية . وعادة تجري عملية التصليح لتلك الشقوق باستخدام فلز التتالم . وعلى الرغم من سوء القوى الميكانيكية لتلك التغطيات الزجاجية فإنها تستخدم بكثرة في تبطين المفاعلات الكيميائية والخزانات المستخدمة في عمليات التخزين . . . الخ . وتتميز التغطيات الزجاجية في أن المركبات التي يكون في مقدورها الالتصاق على السطوح الفلزية وسطوح السبائك لا تلتصق عليها . وعادة تطبق التغطية الزجاجية على شكل مسحوق يتم رشه على السطح الفلزي الذي سبق صفرته أو تخليه (يقصد بالتخليل المعالجة الكيميائية بوسط آكل مسيطر عليه بحيث يزيح الأوساخ ونواتج عملية التآكل دون المساس بالتركيب البنائي للفلز إلى حد بعيد والمرادف لها . . . Pickling) ثم يتم تسخين السطح وعليه المسحوق الزجاجي إلى درجات حرارية تتراوح فيها بين ١٤٠٠ - ١٦٠٠°ف وتحت هذه الظروف ينصهر الزجاج ويكون رابطة قوية مع السطح الفلزي . ويستخدم لهذا الغرض أنواع خاصة من الفولاذ ذات المحتوى المحدود من الغازات . ذلك أنه لو كان محتواها من الغازات مرتفع لتصاعدت هذه الغازات أثناء عملية التسخين اللازمة لعملية التطبيق مما يؤدي إلى حدوث مسام في التغطية الزجاجية . وأحياناً يتم تطبيق الزجاج على طبقتين الأولى يكون أهم مواصفاتها تحقق ترابط وثيق بين الفلز والتغطية الزجاجية - أما الثانية فيكون أهم مواصفاتها تحقيق المقاومة العالية لفعل الأحماض والكيميائيات .

وتستخدم الأسمنتات (الأسمنت البورتلاندي) لوقاية الفولاذ من التآكل بفعل بخار الماء . ويكفي سمك في حدود ٤/١ بوصة لتحقيق ذلك . إلا أن التغطيات الأسمنتية مثل التغطيات الزجاجية تعاني من صفة الهشاشة .

التغطيات المتحولة

التغطيات المتحولة عبارة عن أغشية غير عضوية تتكون عن طريق التآكل المسيطرة عليه لسطح الفلز ، حيث تتحول الذرات الفلزية عند السطح إلى فوسفات أو كرومات أو أكاسيد فلزية وهذه بدورها تشكل طبقة من تغطية كلية مؤلفة من عدة طبقات وتتميز مثل هذه التغطيات بكل من :

١ - أنها تحقق الترابط بين الفلز وبين التغطيات اللاحقة المخطط تطبيقها عليه .

٢ - تقدم طبقة مقاومة للتآكل .

٣ - تكون لها القابلية والقدرة على امتصاص الزيوت والشحوم والتي تقاوم التآكل .

٤ - تحسن من ظهر ولون الفلز .

٥ - تؤثر كمادة مشحمة إذ يمكنها امتصاص زيوت وشحوم التشحيم .

٦ - تحسن المقاومة للتآكل بفعل عوامل البري ، ومن أكثر التغطيات المتحولة شيوعاً هي التغطية بالفوسفات والكرومات والأكاسيد ويتم الحصول عليها بغمر الفلز في محاليل مناسبة .

التغطية بالفوسفات :

عادة تطبق التغطية بالفوسفات بسمك يتراوح فيما بين ٠,٠٠٠١ - ٠,٠٠٢ بوصة على سطح الفلزات الحديدية والغير حديدية . وأشهر استخدامات التغطية بالفوسفات هو ما يتم إجراؤه للفلواذ المستخدم في بناء أجسام السيارات . ومن أكثر أنواع الفوسفات المستخدمة كتغطيات هي فوسفات كل من الحارصين والحديد والمنتجنيز .

وتتميز فوسفات كل من الحديد والخرصين بأنها قابلة للذوبان في الأحماض لكنها غير قابلة للذوبان في الماء المتعادل أو المحاليل القلوية . والآن إذا ما غمرت قطعة من الفولاذ في حامض الفسفوريك فلإنها سوف تتآكل ولكن نتيجة للتفاعل الكاثودي تتكون زيادة في قلوية الوسط عند السطح الفلزي . (وذلك نتيجة تعادل أيونات الهيدروجين الموجبة عند المساحات الكاثودية واستيقاء أيونات الهيدروكسيد الموجودة في المحاليل المائية . . دون تعادل) وإذا تواجد في المحلول أي من فوسفات الحديد وفوسفات المنجنيز فلإنها سوف ترسب الآن عند السطح الفلزي ويمكن تمثيل التفاعل الكلي بالمعادلة الكيميائية التالية :



التغطية الفوسفاتية

وعادة تضاف بعض المعجلات مثل التيتريات بقصد تقليل الاستقطاب الذي يمكن أن يحدث نتيجة تواجد الهيدروجين عند المساحات الكاثودية . ويتم تطبيق باقي التغطية بالغمر أو الرش وحسب التابع المين بالجدول رقم (٢) :

الجدول رقم (٢)

تتابع عملية تطبيق طبقة من التغطية المتحولة من فوسفات الخرصين كتلك التي تطبق على الفولاذ .

١ - تحليل الفلز لإزالة الأوساخ والقشور بطريقة كيميائية أو ميكانيكية .

٢ - تنظيف ابتدائي في محلول قلوي لمدة أربع دقائق عند درجة ٧٠°ف .

٣ - الغسيل مرتين بالماء عند ٩٠°ف لمدة نصف دقيقة .

٤ - المعالجة بمحلول التحويل (فوسفات الحارصين) عند درجة ١٦٠°ف لمدة أربع دقائق .

٥ - الغسيل بالماء لمدة نصف دقيقة عند درجة ٩٠°ف .

٦ - المعالجة بالكرومات لمدة نصف دقيقة للحماية من التآكل .

٧ - التجفيف .

تابع الجدول رقم (٢)

تتابع عملية تطبيق طبقة من التغطية المتحولة من الكرومات كتلك التي تطبق على الحارصين :

١ - تحليل الفلز لإزالة الأوساخ والقشور بطريقة كيميائية أو ميكانيكية .

٢ - إزالة الشحوم بمادة موجودة في الطور البخاري .

٣ - التنظيف بمنظف قلوي عند ١٧٠°ف .

٤ - الغسيل بالماء .

٥ - المعالجة بالكرومات عند ٨٠°ف لمدة تتراوح بين عشر ثوان ودقيقة واحدة .

٦ - الغسيل بالماء .

٧ - التجفيف عند درجة حرارة لا تتعدى ١٥٠°ف .

تتابع عملية تطبيق طبقة أكسيد الأنودة كتلك التي تطبق على الألمنيوم .

١ - التنظيف .

٢ - الأنودة وذلك عن طريق جعل أنود في خلية تحليل كهربي تحتوي

على حامض الكبريتك كتلك المبينة في الشكل رقم (٥) .

٣ - الغسيل .

٤ - التسخين إلى درجة الغليان في محلول يحتوي على ٤٪ من محلول بيكرومات الصوديوم لمدة تتراوح بين ١٠ - ٢٠ دقيقة .

وعادة تطبق التغطية بالكرومات لزيادة المقاومة لفعل التآكل . إلا أنه غالباً ما تفضل التغطيات بفوسفات الخارصين أو المنجنيز على فوسفات الحديد . لأن الأولى تتميز بثباتها في الهواء ، كما أنها ماصة للزيوت (وعليه تكون أكثر إفادة في التغطيات اللاصقة بالبوليات أو الزيوت) .

وكقاعدة عامة فإن التغطيات الفوسفاتية لا تكون كافية بنفسها لتحسين المقاومة لفعل التآكل بمقدار ما تستهلكه من تكاليف ولو أنها قد تحد من التآكل أثناء التخزين أو الشحن . ولذا فهي غالباً ما تستخدم كقاعدة للبوليات أو لامتناس الزيوت أو الشموع المقاومة لفعل التآكل . وتكون التغطيات الثقيلة من فوسفات كل من الخارصين أو فوسفات المنجنيز أكثر ملاءمة للهدف الأخير لأنها أكثر مقدرة على الامتناس .

أما المجسمات ذات التراكيب المعقدة فيمكن حمايتها بالتغطيات على النحو التالي : باستخدام زيوت قابلة للذوبان في الماء (للحماية ذات المدى القصير) أو باستخدام زيوت غير قابلة للجفاف أو باستخدام شموع لا تتصلب عند جفافها . وتتميز الزيوت غير القابلة للجفاف بأنها تقوم بعملية التآكل ذاتي لأي جلدوش قد تحدث في التغطية أثناء عمليات التداول . وكذلك يمكن لهذه الزيوت أن تعد بحيث تكون محتوية على معوقات لعملية التآكل .

وعادة تبدأ عملية التغطية على سطح فلزي نظيف ولكنه يمكن في بعض الأحيان تطبيق فوسفات الحديد على سطح صديء . وقد يجري دمج لعملية التنظيف والتغطية في خطوة واحدة بحيث تكون أكثر اقتصاداً للوقت والكلفة

ولكن لهذا الدمج حدوده . فعلمية التنظيف والتغطية معاً تجري فقط عندما تكون الترسبات المراد إزالتها خفيفة لأن الترسبات السميكة تتطلب استخدام حامض فوسفوريك بتركز قوي . وهذا الحامض لا يسمح بترسب طبقة سميكة من الفوسفات كما هو الحال عند استخدام حمامات الفوسفات التي سبق الإشارة إليها سلفاً .

التغطية بالكرومات :

تطبق التغطية بالكرومات على العديد من الفلزات غير الحديدية مثل الخارصين والكاديوم والماغنسيوم والألنيوم والنحاس والفضة والبريليوم . وعادة تستخدم الكرومات كدهانات للتبطين أو كدهانات نهائية . ولإجراء التغطية بالكرومات يتم وضع الجسم المراد تغطيته في محلول يحتوي على ملح للكروم يكون فيه الكروم سداسي التكافؤ مثل بيكرومات الصوديوم في وجود حامض معدني مثل حامض الكبريتيك . وتتكون التغطية بسرعة . أما التابع العملي لتنفيذ التغطية بالكرومات فهو موضح بالجدول رقم (٢) .

أما أقصى درجة حرارية يمكن أن تتحملها التغطية بالكرومات فهي ١٥٠°ف . كما أنه لا يجب إجراء أي عمليات ميكانيكية على التغطية طوال الأربع والعشرين ساعة التالية مباشرة لتطبيقها . أما ميكانيكية تطبيق طبقة الطلاء بالكرومات فيمكن تفسيرها على أنها تآكل واختزال أي فلز الكروم من التكافؤ السداسي إلى التكافؤ الثلاثي وترسبه على صورة غير متبلورة من كرومات الكروم المائية على السطح الفلزي . وهذه الطبقة تحتوي على الكروم ثلاثي التكافؤ الغير قابل للذوبان والكروم سداسي التكافؤ القابل للذوبان والذي يمكن أن يحدث له عملية نفي ويؤثر كمعوق للتآكل والكرومات تكون أكثر مقاومة للتآكل عن الفوسفات ، ولكنها ليست مؤثرة في امتصاص الشحوم وزيوت التشحيم وذلك لأنها أقل مسامية من الفوسفات والأكاسيد وعادة تطبق التغطية بالكرومات على التغطيات الفوسفاتية بقصد تقليل

مساميتها . وتلقي التغطيات الكروماتية تطبيقات واسعة على فلز الألومنيوم وعادة تستعمل بديلة لعملية الأنودة .

التغطيات الأكسيدية والأنودة :

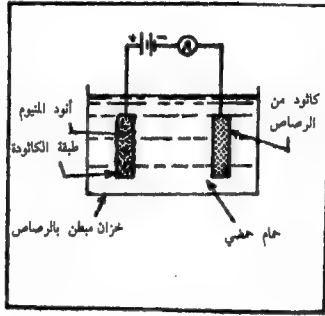
تطبق التغطيات الأكسيدية على العديد من الفلزات . وذلك بمعالجتها بمحاليل مائية لقلويات ساخنة أو بالأكسدة الحرارية المسيطر عليها .

وأكثر التغطيات الأكسيدية شيوعاً هو الأكسيد الأسود الذي يطبق على الفولاذ لتحسين المظهر ولزيادة مقاومته لعوامل البري . والأكسيد الأسود مقاوم جيد لعملية التآكل ولكن من الممكن تحسين تلك المقاومة بغمره في الزيوت أو الشحوم أو الورنيشات . ويتكون الأكسيد الأسود بصفة أساسية من أكسيد الحديد المغناطيسي ويكون لامع أو معتم وذلك وفقاً على نوع التجهيز الذي يتم اجراؤه على سطح الفولاذ مسبقاً .

ومن الطرق الشائعة لتطبيق طبقة أكسيدية هي تلك الطريقة التي يشار إليها بعملية الأنودة . وتلقي هذه الطريقة اقبالاً شديداً على فلز الألومنيوم . وفي أثناء عملية الأنودة هذه يتم تحول فلز الألومنيوم إلى أكسيد عند السطح الفلزي وذلك عن طريق جعله أنود في خلية تحليل كهربي . وطريقة تنفيذ وتتابع اجراء هذه العملية موضح أيضاً بالجدول رقم (٢) أما الشكل التوضيحي للخلية فموضح في الشكل رقم (٥) وأما الأليكتروليت المستخدم عادة فهو حامض الكبريتك أو حامض الكروميك على أن الأخير لا يكون مناسباً للسبائك التي تحتوي على أكثر من ٥٪ نحاس .

وبالسيطرة على تركيز الأليكتروليت وكثافة التيار يمكن الحصول على تغطيات تتراوح من حيث السمك من ٠,٠٠١ إلى ٠,٠٠٣ بوصة وزيادة كما يمكن أيضاً التحكم في كثافة التغطية . ويجب ملاحظة أن معظم التغطيات الأكسيدية على فلز الألومنيوم تكون إلى حد ما مسامية . ولهذا السبب فإنها

عادة تملأ عن طريق غليها في ماء أو محلول بيكرومات الصوديوم وذلك لتحسين مقاومتها للتآكل . وعادة تستخدم السطوح التي تجري عليها عملية الأنودة وذلك لمقاومتها العالية للتآكل وعوامل البري وكقاعدة لتطبيق البويات عليها .



شكل (٥) : خلية الأنودي

أما التغطيات العضوية والتي تعتمد على المذيبات وكذلك تلك التي تطبق على صورة مسحوق جاف فهذا ما سوف نتعرض له في مقال قادم . وسوف يشمل ذلك المقال أيضاً أعداد السطح لتطبيق تلك التغطيات عليه إضافة إلى طرق فحص واختبار تلك التغطيات وأيضاً كيفية اختيار التغطيات المناسبة وطرق تطبيقها .

خامساً : التصدي للتآكل بالطلاء الفلزي الكهروكيميائي :

مع التقدم التكنولوجي في العصر الحديث ، وتعدد أوجه الإنتاج للمسلح المختلفة ، وبروز مشكلة تآكل الفلزات ، أصبح الطلاء الفلزي

الكهروكيمياوي عملية من العمليات الصناعية شديدة الأهمية . فهناك العديد من أجزاء الآلات والسيارات ، والحافلات والقطارات ، والطائرات والأجهزة والمعدات ، مطلية بالطرق الكهروكيمياوية . وعادة ما تستخدم عمليات الطلاء بالكهربية في إنتاج تغطيات فلزية ، على سلع فلزية أو غير فلزية ، هذه التغطيات تكون متجانسة السمك ، ويمكن أن تكون من نفس الفلز ، أو من أي فلز آخر ، وعادة ما يكون الفلز المتخذ كتغطية أكثر نبلاً من الفلز المغطى ، والذي عادة ما يكون بدوره أشد نشاطاً من التغطية نفسها . وتجري عمليات الطلاء الكهروكيمياوي لعدة أغراض منها الزخرفة ، والتي يمكن أن تجري لها بعد ذلك العديد من العمليات الكيماوية والكهروكيمياوية ، بقصد تلوينها ، أو إبراز نقوش عليها . أيضاً يمكن أن تجري عملية الطلاء الكهروكيمياوي بقصد تحسين مقاومة الفلز الأصلي ضد التآكل ، إذ عادة ما تكون التغطية أكثر نبلاً . وأقل ميلاً للتآكل من الفلز الأصلي . وفي كثير من الأحيان ، تجري عملية الطلاء للهدفين معاً ، كما تطبق عملية الطلاء الكهروكيمياوي صناعياً لتغطية السلع المنتجة من الفلزات الرخيصة (الحديد) ، بفلزات أخرى أقيم (الفضة) ، كما هو الحال عند إنتاج أدوات المائدة ، كالملاعق والشوك . . إلى آخره .

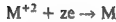
إضافة لما تقدم ، فإن عملية الطلاء بالكهربية يمكن أن تجري على السلع التي تهدم مظهرها الخارجي ، بقصد إعادتها لحالتها الأولى ، وذلك عن طريق تغطيتها بطبقة رقيقة من فلز قيم . وفي بعض الأحيان ، تجري عملية الطلاء الكهروكيمياوي بقصد زيادة صلادة الفلز المطلي ، وذلك كما هو الحال في طلاء الأسطوانات (الدرافيل) النحاسية ، التي تستخدم في عمليات الطباعة على الورق ، فإن طلاءها بالكروم يزيد من صلابتها ، ويزيد من مقاومتها للتآكل ، نتيجة الاحتكاك والبري .

وتجري عملية الطلاء بالكهربية ببساطة عن طريق إذابة الفلز المراد الطلاء به آنودياً ، وترسيبه على السلعة المراد طلاؤها كاثودياً ، في محلول

يحتوي على أيونات الفلز المراد الطلاء به ، من ملح مذاب في الإلكتروليت المستخدم في خلية الطلاء الكهربى . وبالنسبة للمصاعد القابلة للذوبان ، فإن التفاعل عندها يكون عملية أكسدة أو ذوبان لمادة المصعد حسب المعادلة :



بينما يكون التفاعل عند المهبط عكس ذلك فهو يكون تفاعل إختزال ، أو ترميب ، حسب المعادلة :



ونتيجة لمرور التيار الكهربى ، فإن الأيونات الفلزية موجبة التكهرب ، المذابة في حمام الطلاء ، تحتذب ناحية القطب السالب (الكاثود) ، وهناك تتعادل كهربياً وتفقد شحنها وتتحول إلى ذرات فلزية متعادلة ، تترسب على السطح . ويجب مراعاة أن الجهد المطبق عبر طرفي الخلية يجب أن يكون كبيراً بالقدر الذي يستطيع أن يقهر مقاومة المصاعد والمهبط ، هذا بالإضافة إلى مقاومة للتوصيلات الخارجية للخلية ، وكذلك مقاومة نقاط التلامس المختلفة ، زد على ذلك مقاومة الإلكتروليت المستخدم في حمام الطلاء نفسه ، مع الأخذ في الاعتبار مقدار فرط كل من 'جهدى التركيز والتنشيط . Concentration and Activation Over- Potential

عند كل من الأنود والكاثود . ويجب أن تكون قيمة الجهد المطبق عبر طرفي الخلية أكبر من كل القيم السابقة بمقدار جهد الذوبان للفلز المراد إجراء عملية الطلاء به .

أما عند استخدام المصاعد غير القابلة للذوبان ، ففي هذه الحالة تكون هناك فرص لتساعد غاز الأكسوجين عند المصعد ، ولذلك يجب أن تصمم خلية الطلاء بحيث لا تكون هناك فرصة لوصول هذا الغاز إلى منطقة

الكاثود ، حتى لا يؤكسد الفلز ، أثناء ترسيبه على الكاثود . كما يجب تلافي تأثير التقلب ، والذي يمكن أن يتولد كنتيجة لتصادم فقاعات غاز الأوكسجين ، وعادة ما يفضل استخدام خلية طلاء ذات مقصورتين : مقصورة الأنود ، ومقصورة الكاثود : (Anode Compartment and Cathode Compartment) .

وعادة ما تقسم الخلية إلى قسمين بواسطة حاجز مسامي (Diaphragm) يسمح بمرور الأيونات ولا يسمح بمرور الفقاعات الغازية - كما يجب ضبط الجهد عبر طرفي الخلية بحيث يكون معدل تصاعد غاز الأوكسجين معقولاً . ويجب ألا يفهم من المقدمة السابقة أن عملية الطلاء الكهروكيميائي هي عملية بسيطة تتلخص في أن يجعل الجسم المراد طلاؤه كاثوداً في خلية تحليل كهربائي ، يكون آنودها من الفلز المراد التغطية به ، وذلك لأن هناك العديد من الموصفات والتي يجب أن تتحقق في الطلاء الكهروكيميائي ، حتى يؤدي الهدف الذي تم تطبيق هذا الطلاء من أجله ، وإلا يصبح وجوده أسوأ من عدمه . ومن أهم هذه الموصفات :

١ - أن تكون طبقة الطلاء ملتصقة تماماً مع السطح المغطى ، وإلا كان من السهل إزالتها ، وكانت عرضة للتقشر من على السطح ، ويصبح السطح المراد تغطيته لحمايته من التآكل عرضة لفعل الوسط الأكل ، من جديد .

٢ - أن تكون طبقة الطلاء متماسكة مع بعضها البعض ، وإلا فلنبا سوف تكون مسامية وهشة ، ويمكن إزالتها بسهولة من على السطح ، وبالتالي تفقد قيمتها في حماية الفلز المغطى من عملية التآكل .

٣ - أن تكون طبقة الطلاء في حالة تكامل وإستمرار وتواصل ، عبر السطح المراد تغطيته كلية ، وذلك لأنه لو ظهرت هناك مساحات عارية ، وبرز منها الفلز الأصلي ، وتعرض لفعل إليكتروليت ، تكونت فوراً خلية تآكل ، يصبح فيها الفلز الأصلي هو الأنود ، ويتآكل ، بينما تنصرف التغطية

(والتي تكون عادة فلزاً أكثر نبلاً) ككاثود ، وتكون الخطورة أشد ، عندما تكون المساحات الأنودية صغيرة بالنسبة للمساحات الكاثودية ، وهذا ما يحدث بالفعل ، مما يؤدي إلى تآكل هذه المناطق ، تآكلاً موضعياً ، وبعمق أكبر ، ويصبح وجود التغطية أكبر خطراً من عدم وجودها .

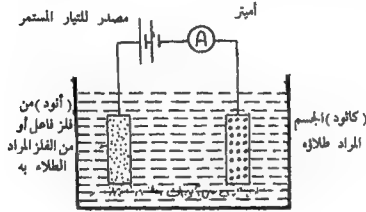
٤ - أن تكون طبقة الطلاء متجانسة من حيث السمك ، لأنها لو كانت غير ذلك ، لكانت هناك مساحات مغطاة بتغطية سميكة ، وأخرى مغطاة بتغطية رقيقة ، سهلة الإزالة . ونتيجة الإستعمال ، تظهر مساحات عارية تسبب حدوث التآكل في هذه المناطق ، بعمق أخطر ، كما أوضحنا سلفاً .

ذكرنا فيما تقدم الشروط والمواصفات الأساسية والتي يجب أن تتوفر في التغطية الفلزية المطبقة على السطوح الفلزية بالطرق الكهروكيميائية . وفيما يلي نوضح كيفية التحكم في العوامل المؤثرة في هذا الخصوص ، حتى يمكننا في النهاية تحقيق المواصفات المطلوبة ، وسوف نتعرض لكل شرط على حده فيما يلي :

أولاً : التصاق طبقة الطلاء :

لكي تكون طبقة الطلاء ملتصقة ومتماسكة مع سطح الفلز المراد تغطيته ، فلا بد أن يكون هذا السطح متحرراً تماماً من أي طبقة فاصلة أو عازلة ، تعوق هذا التلاحم أو التماسك ، كالشحومات ، ونواتج التآكل ، كالصدأ أو الأكاسيد والكبريتيدات ، وأيضاً الطبقة الرفيعة المتكونة من الفلز مع أكسيدته ، نتيجة لتعرضه لأوكسجين الجو . إضافة إلى ذلك ، يجب أن يكون للفلز الأساسي (المراد طلاؤه) تركيب شبكي بلوري بنيائي ومطولية ، ومعامل تمدد حراري ، مقاربة لتلك الخاصة بالفلز المراد تطبيقه كتغطية ، حتى يحدث تلاحم تام ووثيق بين التغطية والفلز الأساسي . ولذلك يكون من الضروري إجراء عملية إعداد وتحضير للسلع المراد طلاؤها كهروكيميائياً وأهم

خطوات عملية الاعداد هذه هي عملية تنظيف السطح المراد طلاؤه
كهروكيمياً ويمكن إجراء ذلك بعدة طرق أهمها :



شكل (١) : خلية طلاء كهروكيميائي .

(أ) التنظيف الكيميائي :

وهو عبارة عن عملية تحليل (Pickling) لهذه السطوح ، ويتم ذلك عن طريق معالجتها بالأحماض المعدنية الساخنة . وعادة ما يضاف إلى هذه الأحماض بعض معوقات التآكل ، بحيث تحد من تأثير الحمض على الفلز الأساسي ويركز فعله في إزالة نواتج عمليات التآكل والصدأ والأملاح الملتصقة ، وتكون هذه الخطوة ذات فائدة في إزالة هذه المواد . لكنها لا تكون ذات تأثير يذكر في عملية إزالة الشحوم والدهون الملتصقة بالسطح الفلزي ، ولذلك ينصح أن تسبق هذه الخطوة بخطوة إزالة الشحوم ، وذلك عن طريق المعالجة بمذيب عضوي . ويستخدم عادة لهذا الغرض الهيدروكربونات الكلورة مثل رابع كلوريد الكربون ، وثاني كلوريد الايثان . . . الخ ويتوقف نوع الحمض والمعوق المستخدم في عملية التحليل على نوع الفلز المراد تنظيفه ، وكذلك على نوعية المواد المراد إزالتها من السطح .

(ب) التنظيف الميكانيكي :

وفي هذه الحالة يتم ذلك السطح بمجموعة متدرجة من حيث الخشونة

من أوراق الصنفرة ، ومن أخطر عيوب هذه الطريقة :

- ١ - أنها تؤدي إلى تدمير البناء البللوري للفلز عند السطح .
- ٢ - تؤدي الحرارة المتولدة أثناء الاحتكاك إلى حدوث بعض التشوهات في البناء البللوري للفلز .
- ٣ - إذا كان الفلز ليناً ، فإن أجزاء من حبيبات الصنفرة قد تتداخل في جسم الفلز ، وهذه المناطق التي يحدث بها التداخل لا تماسك مع التغطية ، وتكون النتيجة في هذه الحالة عكسية .

(ج) التنظيف الكهروكيميائي :

وهناك نوعان من التنظيف الكهروكيميائي ، هما التنظيف الكاثودي والتنظيف الأنودي - وفي حالة التنظيف الكاثودي يؤخذ الجسم الفلزي ويوضع في خلية تحليل كهربي ، ويوصل بالقطب السالب . ويستخدم الكتروليت لا يحدث له هو نفسه أي تحليل كهربي أثناء مرور التيار ، مثل حامض الكبريتيك ، أو كبريتات البوتاسيوم . وتكون النتيجة النهائية لمرور التيار الكهربائي هي تحلل الماء ، فيتصاعد الهيدروجين عند الكاثود المراد تنظيفه . ويضبط جهد الخلية والتيار المار بها بحيث يكون تصاعد غاز الأيدروجين بمعدل كاف لازاحة الأوساخ ، وتنظيف السطح من الأملاح والصدأ ونواتج التآكل . كما أن تعادل أيون الأيدروجين عند الكاثود ، وتصاعده ، يجعل تركيز أيونات الأيدروكسيد في تلك المنطقة أعلى من تركيز أيونات الأيدروجين ونتيجة لذلك يصبح المحلول المحيط بالكاثود قلويًا ، وهذا بدوره يساعد على تصيين الشحومات الملصقة بالسطح ، سيما إذا كانت من أصل نباتي أو حيواني . ولكن للتنظيف الكاثودي عيب خطير وهو أنه يكون من الممكن لذرات وجزيئات غاز الأيدروجين اللوإن في الفلز الذي تجري له عملية التنظيف ، مما يؤدي إلى إصابته بالظاهرة المعروفة بهشاشة الهيدروجين ونتيجة ذلك أن يصبح الجسم الفلزي هشاً ، ولا يتحمل الصدمات . وإذا كان الأيدروجين يتصاعد بكميات كبيرة ، فقد يسبب

تصدعات وشقوقاً في الجسم الفلزي ، سيما في أنواع الفولاذ ذات المحتوى العالي من المارتنزيت ، على أنه يمكن التقليل من خطر الأيدروجين باتباع التنظيف لعدة ساعات إلى درجة ٤٠٠°ف .

أما النوع الثاني من التنظيف الكهروكيميائي ، فهو التنظيف المصعدي ، وفي هذه الحالة يتم جعل الجسم المراد تنظيفه أنوداً في خلية تحليل كهربي . والأساس في عملية التنظيف هنا هو إستغلال غاز الأوكسجين ، الناتج عند المصعد ، في رفع الشحوم والأوساخ المتعلقة بالسطح . أيضاً تفيد هذه الطريقة في حالة الفلزات التي سبق طلاؤها ، وتهدم هذا الطلاء ، فإنه يمكن تنظيفها من بقايا هذا الطلاء مصعدياً حيث يتم ذوبان طبقة الطلاء المتهدم وتنظيف السطح .

ثانياً : تماسك طبقة الطلاء :

لكي تكون طبقة الطلاء متماسكة مع بعضها البعض ، يجب أن تتكون من حبيبات دقيقة إلى حد ما ، وتتأثر حجم حبيبات طبقة الطلاء المرسب بالطرق الكهروكيميائية بعدة عوامل منها : تركيز الإلكتروليت ، ونوعه ، وإضافة بعض المواد الغروية ، وكثافة التيار ، ودرجة الحرارة . فمثلاً نجد أنه إذا كانت كثافة التيار مرتفعة ، ودرجة الحرارة مرتفعة أيضاً ، فإن هذا يؤدي إلى أن يكون الطلاء في هذه الحالة متفككاً . كما أن وجود كميات صغيرة من الشوائب الفلزية تؤدي إلى أن تكون طبيعة الطلاء إسفنجية . وإذا كان الإلكتروليت المستخدم في عمليات الطلاء يحتوي على تركيز منخفض من الأيون المستخدم في عمليات الطلاء ، وذلك نتيجة استخدام أيون مركب ذي ثابت منخفض ، مثل سيانيد الفضة المركب فإن ذلك يؤدي إلى حبيبات صغيرة متماسكة . أما إذا استخدم ملح بسيط مثل نترات الفضة فإن هذا الملح البسيط يتأين تماماً ، ويعطي تركيزاً مرتفعاً من أيونات الفضة ، وهذا بدوره يؤدي إلى تكوين حبيبات كبيرة ، وغير متماسكة . ويمكن الحصول

على طبقة طلاء متماسكة تماماً من فلز النحاس من محلول كبريتات النحاس المحمضة بحامض الكبريتيك ، إلا أن هذا الطلاء لا يكون لامعاً مثل ذلك الطلاء الذي يمكن الحصول عليه باستخدام حمام طلاء يحتوي على سيانيد النحاس المركب . وهناك إضافات تضاف أحياناً للإلكتروليت ، وتكون لها أهمية قصوى في تحديد مواصفات طبقة الطلاء المرسبة ، فمثلاً استخدام كميات صغيرة جداً (في حدود ٠,٠١) من المواد العضوية الغروية ، مثل الغراء والديكسترين والجيلاتين ، أو أي مواد غروية أخرى ، تحسن إلى حد كبير من تماسك طبقة الطلاء ، وكذلك تحسن التركيب البنائي للطبقة المرسبة ، ويلاحظ أن مثل تلك المواد الغروية تستهلك أثناء عملية الطلاء ، ومن ثم يجب ضبط كمياتها في أحواض الطلاء . كما لوحظ أيضاً أن هذه المواد الغروية تعطي طبقة طلاء ناعمة . ويفسر دور هذه المواد الغروية بأنها ذات وزن جزيئي كبير ، وعليه يكون لها ميل كبير للإمتزاز عند السطوح الفاصلة . وتحدث عملية الإمتزاز (Adsorption) عند المراكز النشطة الموجودة على السطح ، أي عند التئوات والبروزات بالسطح ، وهذا يؤدي بدوره إلى أن تصبح هذه المراكز غير نشطة نسبياً من الوجهة الكهربائية ، وبالتالي تتجه الأيونات الفلزية إلى غيرها من الأماكن على السطح وتملأها حتى تتساوى في الإرتفاع مع التئوات من حيث السمك ، ومن ناحية أخرى ، نجد أن مثل تلك العوامل المضافة تزيد من قيمة فرط جهد التنشيط الخاص بتعادل غاز الأيدروجين في حمام الطلاء ، وبذلك نمنع ، أو نحد ، من تولد غاز الأيدروجين أثناء عملية الطلاء . وكما أوردنا فيما تقدم ، فإن تصاعد غاز الأيدروجين أثناء ترسب طبقة الطلاء ، يتيح الفرصة لهذا الغاز أن يتسرب داخل الطبقة المترسبة ، ويؤدي إلى أن تكون هذه الطبقة هشة ، وبذلك تفقد تماسكها ، أيضاً تصاعد الفقاعات الغازية لغاز الأيدروجين أثناء ترسب طبقة الطلاء يعوق تلاحم طبقة الطلاء مع الفلز الأساسي . كما يجب ملاحظة أن تأثير تلك العوامل المضافة (الإضافات) هو تأثير نوعي ، فمثلاً من الممكن

أن تكون مادة ما مقيدة في عملية طلاء معينة ، وتحسن من خواص طبقة الطلاء ، في هذه الحالة وتكون في نفس الوقت غير مفيدة ، بل وضارة في عمليات طلاء أخرى .

ثالثاً : تكامل واستمرار طبقة الطلاء :

تكامل واستمرار طبقة الطلاء يمكن ألا يتحقق في حالتين :

الأولى : تكون ثقب منها يمكن أن يرى الفلز المراد تغطيته .

والثانية : يمكن أن تكون التغطية غير متجانسة ، بحيث يمكن رؤية مساحات كبيرة من الفلز دون تغطية .

فنادراً ما نجد أن الأفلام المرسبة كهروكيمياوياً خالية من الثقوب ، ولو أنه يراد دائماً ألا تكون كذلك ، وذلك لأن الفلز المراد تغطيته غالباً ما يكون فلزاً قابلاً للتآكل ، وفي هذه الحالة يتحول إلى مصعد للازدواج المكون من فلزين غير متشابهين . وبما أن التغطية غالباً ما تكون أكثر نبلاً (متخلفة في السلسلة الكهروكيمياوية) وبالتالي يزداد تآكل الفلز المغطى ، ويمكن تقليل مسام الطلاء كما يلي :

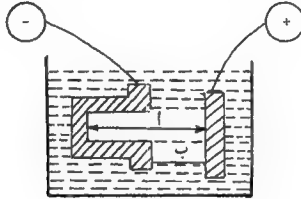
١ - زيادة سمك الطبقة المرسبة بعد تنظيف الفلز المراد تغطيته .

٢ - الإهتمام بنقاوة محلول الطلاء .

ويلاحظ أن الطريقة الأولى تجعل الإتزان الاقتصادي للعملية ككل محدوداً . ولو أنه أحياناً ما يكون زيادة سمك الطبقة المرسبة أفضل اقتصادياً من عمل فيلم رقيق ، يكون عرضة للتآكل ، ويكون عمره قصيراً وتكون إعادة الطلاء مرة أخرى أكثر تكلفة .

رابعاً : تجانس سمك الطلاء :

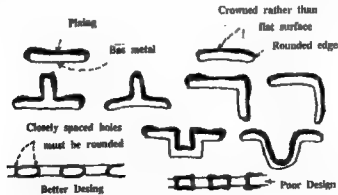
في عملية الطلاء بالكهربية لا يكون المطلوب فقط إجراء عملية تغذية ، ولكن المطلوب هو إجراء تغذية بطبقة متجانسة السمك على كل السطح المراد إنتاجها . ولتأخذ الآن محط الدراسة المثال الموضح بالشكل رقم (٢) :



شكل رقم (٢) : يبين تأثير شكل الأنود والكاثود على سمك طبقة الطلاء .

وحسب ما هو مبين بهذا الشكل ، فإنه بينا الأنود له شكل سوي فإن الكاثود به رجوع للخلف ، ويمكن استنتاج أن الحصول على طبقة متجانسة السمك على كل الكاثود أمر لا يمكن تحقيقه كما هو بالشكل رقم (٢) . والسبب في ذلك يرجع إلى أن طول عمود الأليكتروليت ، والذي يتحكم على التيار الكهربائي الممر عبره عند المقطع (أ) أطول من نظيره عبر المقطع (ب) ، ولنفترض أن الأليكتروليت المستخدم في عملية الطلاء المبينة بالشكل رقم (٢) متجانس من حيث التركيز ، ودرجة الحرارة . ونتيجة لذلك ، فإن التيار المار خلال الخلية الكهربائية ، يمكن أن يقاس بمقاومة المحلول فقط . ولما كانت المقاومة تتوقف على طول الموصل ، فإننا يجب أن نتوقع أن مقاومة عمود الأليكتروليت عبر المقطع (أ) تكون أكبر في مقاومة الأليكتروليت عبر المقطع (ب) . ونتيجة لذلك نجد أن مقدار التيار الكهربائي المار عبر وحدة المساحات في وحدة الزمن من خلال المقطع (ب) يكون أكبر من ذلك التيار

المرار عبر (أ) . وحسب قوانين فراداي ، فإن وزن المادة المترسبة كهروكيميائياً تتناسب تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء المارة ، لذلك تكون النتيجة الختمية للترتيب الموضح بالشكل رقم (٢) هي تكوين سمك طبقة الطلاء عبر المقطع (ب) أكبر من سمك طبقة الطلاء عبر المقطع (أ) وفي مثل هذه الأحوال ، ولتجانس سمك طبقة الطلاء ، لا بد من التصميم الجيد لشكل وملامح الأنود بالنسبة للكاثود . ففي الشكل رقم (٢) ، لو أخذ الأنود نفس شكل الكاثود ، ووضعنا في خلية التحليل بحيث تكون كل نقطة على سطح الأنود متساوية البعد عن نظيرتها على سطح الكاثود ، لكان من الممكن الحصول على طلاء متجانس السمك . وبما تقدم ، نستنتج أنه لطلاء أسطوانة دائرية قائمة من الداخل فلا بد أن يكون الأنود عبارة عن قصيب على شكل أسطوانة دائرية موضوع داخل الأسطوانة المراد طلاؤها ، ويجب أن يكون مشتركاً معها في المحور ، بحيث تكون كل نقطة من على السطح الداخلي للأسطوانة ثابتة البعد عن سطح الأنود . أما إذا كان المطلوب طلاء الأسطوانة الدائرية من الخارج فإن الأنود يجب أن يتخذ الآن شكل أسطوانة دائرية ، تحيط بالأسطوانة المراد طلاؤها ، من الخارج . وبما تقدم يتضح أن لتصميم الأنود تأثير كبير للحصول على طلاء متجانس السمك ، ولكن يجب الإشارة إلى أن شكل الجسم الفلزي المراد طلاؤه يكون أيضاً ذا تأثير كبير . وفي عمليات الطلاء الكهروكيميائي ، وينصح بتجنب الأطراف الحادة والسطوح المحدبة .



شكل رقم (٣) : يوضح تأثير الانحناءات على جودة الطلاء .

ويوضح الشكل رقم (٣) مساوىء إجراء عملية الطلاء على مثل هذه السطوح .

وعند تحديد العوامل التي تؤثر على تجانس سمك طبقة الطلاء يجب ألا نغفل تأثير نوعية الإليكتروليت المستخدم . فهناك إليكتروليات يسهل الحصول منها على طلاء متجانس السمك بينما هناك إليكتروليات يصعب ذلك . والمقياس لقدرة الإليكتروليت على تكوين طلاء متجانس هي مقدرة هذا الإليكتروليت على القذف .

The Throwing Power of the Electrolyte

القدرة على القذف :

تعرف القدرة على القذف للإليكتروليت ما بقدرة هذا الإليكتروليت على تكوين طبقة مترسبة بالطرق الكهروكيمياوية ذات سمك متماثل عبر مساحة الكاثود وتتأثر القدرة على القذف للإليكتروليت بعدة عوامل منها :

١ - التمرجات والانحناءات الموجودة على سطح المهبط والتي يمكن أن تؤثر في كثافة التيار .

٢ - تركيز المحلول ، وبالرغم من أن تركيز المحلول متجانس داخل المحلول إلا أنه لن يكون بهذا التجانس بالقرب من سطح الأقطاب . ومن ثم ، فمن المحتمل أن يكون المحلول فقيراً في الأيونات المراد التغطية بها في المناطق المراد تغطيتها وهذا يؤدي بدوره إلى عدم كفاءة التغطية . ويمكن تحسين قدرة القذف للإليكتروليات بالطرق التالية :

١ - يجب تقليب المحلول تقليباً تاماً .

٢ - يجب أن تكون الأقطاب بعيدة عن بعضها البعض بالقدر الكافي ، حتى يمكن تقليب المحلول بين الأقطاب بكفاءة .

٣ - يجب تشكيل المصاعد بحيث لا تحد من القدرة على القذف للمحلول . كما أوضحنا فيما تقدم ، ويمكن قياس قوة القذف للإليكتروليت ما

وذلك عن طريق توصيل مهبطين مستويين موضوعين في جانبي خلية مستطيلة الشكل ، كما هو مبين بالرسم ، وموضوع بينهما مصعد على شكل شبكة معدنية مستوية ، على شرط أن تكون المسافة بين المصعدين والمهبط كنسبة (١ : ٥) .

ونتيجة لذلك تكون نسبة التوزيع التيار (The Current distribution ratio (C.D.R)) بنفس النسبة ويمكن تعيين وزني الفلز المترسب على كل المهبطين عن طريق تعيين وزن كل منهما قبل وبعد عملية الترسب وبذلك يمكن تعيين النسبة بين وزن الفلز المترسب على المهبط القريب والمهبط البعيد وتسمى هذه النسبة بنسبة توزيع الفلز (The Metal distribution ratio (M.D.R) .

وتحسب القدرة على القذف للالكتروليت (T) من العلاقة التالية :

$$T = \frac{C.D.R. - M.D.R}{C.D.R}$$

مكونات حمام الطلاء :

تتكون حمامات الطلاء من :

- ١ - ملح من أملاح الفلز المراد الطلاء به .
- ٢ - إذا لم يكن التوصيل الكهربائي للمحلول كافياً بعد إضافة الملح السابق ، فإنه يضاف أي إلكتروليت لزيادة التوصيل الكهربائي للمحلول بشرط ألا يتدخل هذا الإلكتروليت في عملية الطلاء .
- ٣ - إذا كان ملح الفلز المضاف لا يستطيع أن يجعل المصعد يتآكل بسهولة ، خصوصاً في حالة الفلزات التي تعاني من صفة السلبية ، فإنه يجب إضافة مادة تكون وظيفتها تسهيل عملية ذوبان المصعد ، وذلك حتى لا تعطي

بله أي فرصة يتحول فيها من الصورة النشطة (القابلة للذوبان) إلى الصورة غير النشطة (الصورة غير القابلة للذوبان نتيجة لترسيب أكاسيد أو ما إلى ذلك) .

٤ - عوامل مضافة وظيفتها التحكم في حجم حبيبات المترسبة والحصول على طبقة طلاء متجانسة .

٥ - إذا كانت درجة الحموضة أو القلوية تؤثر على عملية الطلاء الكهربائي فإنه يجب إضافة مواد منظمة حتى تحافظ على الرقم الايدروجيني للمحلول ثابتاً وهناك حمامات للطلاء تحتوي على بعض المكونات السابقة كما أن هناك حمامات تحتوي على كل المكونات السابقة ، فمثلاً ، في حالة الطلاء بالنيكل ، تستخدم كبريتات النيكل كملح من أملاح الفلز المراد الطلاء به ، كما يستخدم كل من كلوريد الأمونيوم وكبريتات الصوديوم لزيادة التوصيل الكهربائي للمحلول ، كما يضاف كلوريد النيكل بقصد زيادة معدل تآكل المصعد ، ويضاف أيضاً حامض البوريك الذي يؤثر في هذه الحالة كمنظم يحافظ على الرقم الايدروجيني للمحلول ثابتاً - أما في حالة الطلاء بالقصدير ، فإنه يستخدم قصديرات الصوديوم كمصدر من مصادر القصدير ، بينما يضاف إيدروكسيد الصوديوم لزيادة التوصيل الكهربائي للمحلول ، كما أنه يساعد أيضاً على عملية تآكل المصعد ، ويضاف أيضاً في هذه الحالة قليل من سكر الجلوكوز أو بعض المركبات العضوية الضرورية بقصد تحسين خواص طبقة الطلاء ، ويمكن تقسيم حمامات الطلاء إلى أنواع مختلفة كما يلي :

(أ) حمامات الكبريتات : وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة كبريتات .

(ب) حمامات السيانيد : وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة سيانيد .

(جـ) حمامات الكلوريد : وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها

أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة الكلوريد .

(د) حمامات البيركلوريد : وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة البيركلوريد .

(هـ) حمامات الفوسفات : وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة الفوسفات .

وقبل أن نفرع من دراسة تأثير العوامل المختلفة في تحديد نوعية الطلاء الكهروكيميائي المترسب ، نجد أن من الضروري التأكيد على أهمية كثافة التيار المستخدم (كثافة التيار هي شدة التيار المار عبر وحدة المساحات من القطب موضوع الدراسة) وتأثير مقدارها في تحديد نوعية الطلاء المترسب . والقيمة الأمثل لكثافة التيار ، والتي يمكن بها الحصول على طلاء كهروكيميائي ، تتحقق فيه الشروط التي سبق التعرض لشرحها ، تتوقف على نوع الفلز وتركيب حمام الطلاء ، وشكل الجسم الذي يتم تطبيق طبقة الطلاء عليه ، هذا بالإضافة إلى درجة الحرارة .

وبما تقدم يتضح أن عملية الطلاء الكهروكيميائي هي عملية ذات متغيرات متعددة ومتداخلة ولذلك فلا عجب أن نجد أن معظم ظروف تنفيذ عمليات الطلاء الكهروكيميائي بالفلزات المختلفة مقيدة ببراءة اختراع . ويوضح الجدول رقم (١) ظروف إجراء عمليات الطلاء الكهروكيميائي لعدد محدد من الفلزات .

وليست عمليات الطلاء الكهروكيميائي للفلزات هي الوسيلة الوحيدة لتغطية الفلزات وحمايتها من التآكل ، فإن هناك العديد من الطرق الأخرى لتطبيق التغطيات الفلزية ، وسوف نلتقي بهذه الطرق في مقال آخر إن شاء الله .

جدول رقم (١)

نوع الطلاء	مكونات حمام الطلاء	مادة الأنود	الجهود المطبق مهر خلية الطلاء	كثافة التيار
١ الطلاء بالنحاس	٢١ جم / لتر. سيانيد نحاس + ٣٢ جم / لتر كلوريد صوديوم + ٧ جم / لتر سيانيد صوديوم ١٤ جم / لتر هيدروكسيد بوتاسيوم	نحاس	٦ فولت	١٠-١٥ ملي أمبير لكل سم ^٢
٢ الطلاء بالذهب	٢٧ جم / لتر سيانيد صوديوم + ٣,٥ جم / لتر فوسفات صوديوم + ٤٨ جم / لتر سيانيد ذهب .	ذهب	أقل من ٦ فولت	٢-٢٥ ملي أمبير لكل سم ^٢
٣ الطلاء بالفضة	١٦ جم / لتر سيانيد صوديوم + ٩٦ جم / لتر سيانيد بوتاسيوم + ٤٢ جم / لتر سيانيد فضة	فضة	أقل من ٦ فولت	٥-١٥ ملي أمبير لكل سم ^٢

سادساً : التصدي للتآكل بالاختيار الجيد لمواد الإنشاء والتشييد :

من وجهة النظر الفنية البحتة فإن حل مشكلة التآكل يكمن في استخدام مواد للإنشاء والتشييد أكثر مقاومة له . وفي كثير من الأحيان يعد هذا الاتجاه بديل اقتصادي عن استخدام مواد أقل مقاومة للتآكل مع تطبيق طرق الحماية المختلفة .

والمقاومة للتآكل ليست هي الصفة الوحيدة التي يجب أن تؤخذ محط الاعتبار عند اختيار مواد الإنشاء والتشييد ، ولكنها تكون بالغة الأهمية خصوصاً عند تشييد خطوط الانتاج في الصناعات الكيميائية . وعادة يكون اختيار مواد الإنشاء والتشييد نتيجة عدة دراسات في عدة اتجاهات فمثلاً - من الناحية الفنية يكون اختيار سبيكة ما نتيجة توافق بين مقاومتها للتآكل وبعض الخواص الأخرى مثل المتانة والقابلية للحام . إلا أن الاختيار النهائي وكما اشرنا فإنه يخضع للجوانب الفنية والعوامل الاقتصادية وعند تحديد مادة انشاء وتشيد فإن العملية عادة تتطلب ثلاثة مراحل رئيسية :

١ - جدولة الخواص المطلوبة .

٢ - اختيار وتقييم مواد الانشاء والتشييد المرشحة للتنفيذ .

٣ - اختيار أفضلها من وجهة النظر الاقتصادية .

وفي الجدول (١) نجد تلك المتطلبات المراد تحقيقها في مواد الانشاء والتشييد . وبعض العناصر الموضحة في هذا الجدول كمتطلبات لا يكون تحقيقها إجبارياً ، ولكنه يمكن أن توضع في مجال الاختيار فمثلاً : - الزمن اللازم للتوريد قد يكون من الأهمية بحيث يمكن أن يجب باقي العوامل نظراً للسرعة المطلوبة في عمليات الصيانة . أما الأهمية النسبية للعناصر الموجودة في الجدول رقم (١) فإنها يمكن أن تتغير من تطبيق إلى آخر . وعادة يساء التقدير عندما تهمل تلك العناصر الموجودة في الجدول رقم (١) ويتم التركيز فقط على شيئين وهما الخواص والتكاليف . وهذا التناول لا يؤدي عادة إلى أفضل الاختيارات من الناحية الاقتصادية . فمثلاً قد يكون من المطلوب في أحد العمليات .

١ - مقلب طوله ٤ قدم وقطره ٢ بوصة .

٢ - صمام معقد مشكل ميكانيكياً .

وفي حالة المقلب فإن تكاليف مادة الانشاء والتشييد تشكل نسبة مئوية مرتفعة من التكاليف الكلية للمقلب والتي تشمل تكاليف التشكيل ، ولكن تكاليف مادة الانشاء تشكل نسبة مئوية منخفضة في حالة الصمام . أيضاً فإن معدل التآكل المسموح به في حالة المقلب يمكن أن يكون اكبر بكثير من ذلك المعدل الذي يسمح بتواجده في حالة الصمام : وكلا هذين العاملين يمكن أن يؤديا إلى أن يتم تشييد كل من المقلب والصمام من مادتين مختلفتين لاعتبارات اقتصادية حتى ولو كان الوسط الأكل من نوع واحد في كلتا الحالتين . وفي مثل هذه الحالات قد يبدو أن الحل يكمن في اختيار مادة للانشاء والتشييد

رخصية أقل مقاومة للتآكل في حالة المقلب على أن يتم تغييره بصفة سنوية لسهولة تغيير المقلب . ومن ناحية أخرى فإن الصمام يجب تصميمه ليعمر لمدة عشر سنوات عن طريق استخدام مادة أعلى للانشاء والتشديد تمثل مقاومة أعلى للتآكل (وقد يبدو من المناقشة السابقة أنه كلما ارتفع ثمن مادة الانشاء والتشديد كلما زادت مقاومتها للتآكل والعكس صحيح . وليست هذه المقولة صحيحة دائماً) . فعند تصميم مصنع جديد أو إجراء تطوير أو إحلال في خط انتاجي قديم فإن هذا أيضاً يمكن أن يتأثر بالاختيار الجيد لمواد الانشاء والتشديد . فعند تشييد مصنع جديد فإن عملية الاختيار لمواد الانشاء والتشديد يجب أن تتم بسرعة قدر الإمكان ، وذلك قبل أن تنتهي مرحلة التصميم . إذ عادة يكون التصميم الأمثل من وجهة النظر الاقتصادية معتمداً إلى حد كبير على مادة الانشاء والتشديد المستخدمة . أيضاً إذا ما توافرت مواد الانشاء والتشديد ذات متانة مرتفعة فإن هذه سوف تسمح باستخدام مقاطع أرق في خطوة التصميم لتنفيذ الوحدات . وبديهاً فإن هذا سوف يكون مكسباً كبيراً لأنه سوف يؤدي إلى نقص تكاليف تشييد هذه الوحدات وإلى نقص أوزانها وبالتالي نقص تكاليف الأساسات اللازمة لنصب وتحمل هذه الوحدات .

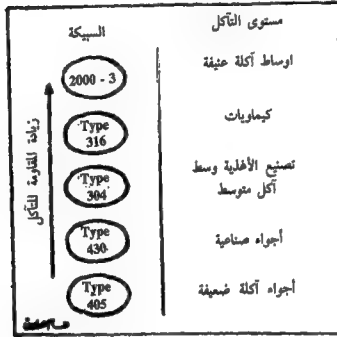
أما في حالات الصيانة والإحلال فإن فرصة إعادة التصميم تكون محدودة وأن العامل المسيطر في اتخاذ القرار بشأن اختيار مادة الانشاء والتشديد هو سرعة التوريد وسهولة التشغيل لهذه المواد في العمل وعادة ينصح في مثل هذه الحالات بإعادة التقدير للعمر الأدائي أو الوظيفي لهذه الوحدات حتى لا يحدث إفراط في التصميم تحسباً من التآكل .

جدول (١) العناصر التي يجب التحقق منها عند (اختيار مواد الانشاء والتشديد)

(أ) المتطلبات الواجب تحقيقها :

- الخواص (التآكلية ، الميكانيكية ، الطبيعية ، المظهرية) .

- التشغيل (المقدرة على التشغيل ، القابلية على اللحم ...) .
- مقدرتها على المنافسة مع الوحدات المتواجدة بالفعل .
- مدى توافر بيانات التصميم .
- مدى تغطية المواصفات المطلوبة .



شكل (١) اختيار السيكة يعتمد على الوسط الأكل .

(ب) اعتبارات الاختيار :

- العمر المتوقع للخط الانتاجي .
- مدى توافرها والزمن اللازم للتوريد .
- تكاليف مادة الانشاء والتشييد .
- تكاليف الصيانة والفحص .
- مدى العائد على الاستثمارات من هذه المادة باستخدام تحليل الربحية .

- المقارنة مع الطرق الأخرى للسيطرة على التآكل .
- العمر الأدائي لمادة الانشاء والتشييد المختارة .
- مدى الاحتياج للاختبارات المستقبلية .
- تكاليف التشغيل .

جدول رقم (٢) المعلومات الواجب توافرها لتحديد أداء المادة المختارة من وجهة النظر التآكلية :

(أ) متغيرات تتعلق بالوسط الأكل :

- المكونات الرئيسية (من حيث النوعية والكمية) .
- الشوائب (من حيث النوعية والكمية) .
- درجة الحرارة .
- درجة التهوية .
- الضغط .
- الامداء المتوقعة للتغير في المتغيرات السابقة .
- درجة الحموضة .
- سرعة التقلب .

(ب) نوع التطبيق :

- ما هو نوع العمل الذي سيجري في الوحدة المراد إنشاؤها ؟ .
- ما تأثير التآكل المتجانس على أداء الوحدة ؟ .
- هل التغير في الحجم ، أو المظهر أو نواتج عملية التآكل تسبب مشاكل ؟ .
- ما تأثير التآكل الموضعي على مدى الاستفادة من الوحدة ؟ .
- هل تتواجد هناك إجهادات ؟ وهل التآكل التشققي الاجهادي ممكن الحدوث ؟ .

- هل التصميم متوافق مع الخواص التآكلية ؟ وما هو العمر الأدائي المطلوب ؟ .

(جـ) الخبرة السابقة :

- هل تم استخدام هذه المادة استخدام مشابه ؟ ما هي النتائج النوعية الخاصة بهذه المادة ؟ وإذا كانت الوحدة ما زالت في التشغيل هل تم فحصها ؟

- هل تم استخدام هذه المادة استخدام مماثل ؟ كيف كان أدائها وما هو الفرق النوعي في ظروف التشغيل القديمة وظروف الوحدة الجديدة ؟
- ما هي الخبرات المتوافرة من الوحدات الصناعية التجريبية (Pilot Plant....) .

- هل هناك بيانات عن اختبارات تآكلية عن هذه المادة أثناء التشغيل في المصنع ؟

- هل تم إجراء اختبارات مخبرية لتحديد معدل التآكل لها ؟ .
- ما هي المعلومات المتوافرة مكتيباً عنها ؟ .

الخواص التآكلية :

سوف نهتم في هذا المقال بالخواص المطلوب تحقيقها عند اختيار مواد الانشاء والتشييد خصوصاً تلك الخواص التي تتعلق بمقاومة التآكل . ولكي يمكننا تقدير مدى الأداء الجيد للمادة في مجابهة التآكل فإنه يتحتم علينا الإلمام بمعظم العناصر المدرجة في الجدول رقم (٢) ، ومن ثم فإنه يتحتم علينا الآن مناقشة تلك العناصر لمعظم الفلزات والسبائك الشائعة التطبيق في الصناعات الكيماوية .

الحديد والفولاذ :

يعد الحديد والفولاذ أكثر الفلزات شيوعاً من حيث الاستخدام الهندسي وهما يتآكلان في معظم الأوساط حتى في الجو العادي . وعادة يختار الحديد والفولاذ كمادة انشاء وتشديد لخواصها الميكانيكية كالمثانة وسهولة التشغيل والنقص في التكاليف وليس لمقاومتها للتآكل . ولذا فإنه يتوجب إقامة الحماية ضد التآكل على المنشآت الحديدية والفولاذية (كالتغطيات والحماية الكاثودية واستخدام المعوقات) .

وليس من المعتاد اعتبار تواجد اختلاف في مقاومة التآكل بين الحديد والفولاذ طالما أن التآكل سوف يكون بفعل الجو العادي . ولكن في بعض الأحيان وعند إضافة ٣,١٪ من النحاس إلى الفولاذ الكربوني فإن ذلك يؤدي إلى تناقص معدل صدأ السبيكة الجديدة إلى نصف أو حتى إلى ربع معدل الصدأ للفولاذ الكربوني . ولقد وجد بالتجربة أن كل من العناصر التالية : النحاس ، الفوسفور ، الكروم ، النيكل عندما تضاف إلى الفولاذ الكربوني فإنها تحسن من مقاومته للتآكل بفعل الجو . ولعل من العوامل المهمة في خفض قيمة معدل التآكل هو تكون قشور كثيفة مرتبطة بشدة بسطح الفولاذ في هذه الحالة . وقد يكون التحسن في مقاومة التآكل نتيجة إضافة أحد العناصر السابقة أو بعضاً منها إلى الفولاذ كافياً إلى درجة أنه يمكن استخدام الفولاذ دون الحاجة إلى تطبيق أي طريقة من طرق الحماية عليه (مثل هذا النوع من الفولاذ والذي يستخدم بأمان في الهواء الجوي يشار إليه بالفولاذ المقاوم لعوامل التجربة (Weathering Steel.....) ويكون معدل تكون الصدأ على هذا النوع من الفولاذ عال في السنة الأولى عن معدله في السنوات التالية ، إلا أنه يزداد بطريقة ملموسة مع زيادة تلوث الجو وزيادة الرطوبة النسبية فيه . والفولاذ مقاوم جيد لفعل القلويات وأيضاً للمواد العضوية والأحماض المؤكسدة القوية . وكقاعدة عامة فإنه يجب تجنب الأحماض في حالة استخدام الفولاذ ، ولكن إضافة كميات قليلة من النحاس

إلى الفولاذ يمكنها أن تحد إلى حد كبير التأثيرات الضارة الناشئة من تدخل كل من الفوسفور والكبريت في الفولاذ وتأثره الشديد بالأحماض المخففة . ويعد تواجد الأكسجين في الماء مؤذياً وكما سبق توضيحه - أيضاً فإن الفولاذ مثل باقي الفلزات التي تكون غشاء من الأكسيد السليبي أما الحديد فتكون الظروف أفضل له في غياب الأكسجين الذي يزيل الاستقطاب الحادث للتفاعل الكاثودي ، وإذا كان لا مفر من تواجد الأكسجين فإنه يجب أن يتواجد بالقدر الكافي لإقامة غشاء ثابت من أكسيد الفلز عليه يقبه من فعل الوسط حوله .

ويكون الفولاذ المطاوع عرضة للتآكل التشققي الإجهادي في تلك الأوساط التي تحتوي على الترات ، الهيدروكسيدات ، الأمونيا وكبريتيد الهيدروجين . وأي تصاعد للهيدروجين يمكن أن يسبب الهشاشة للفلز كما يمكن أن يسبب تكون بثرات على سطح الفولاذ .

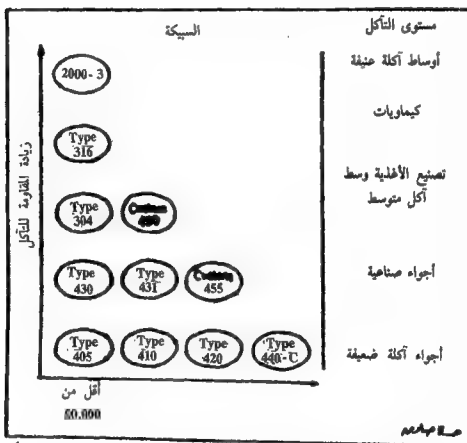
أما الفولاذ ذو المحتوى المنخفض :

من مواد السبك (الذي يحتوي حتى ٥٪ من العنصر الرئيسي المستخدم في السبك فإنها تخضع لثباتها العالية وهي تماثل من حيث المقاومة للتآكل الفولاذ الخالي فيها عدا أن مقاومتها لفعل التآكل الجوي تكون أفضل من الفولاذ الخالي . فعل سبيل المثال يكون معدل التآكل لأي سبيكة من الفولاذ ثلث معدل التآكل للفولاذ الخالي والذي لا يحتوي على أي قدر من فلز النحاس . وعادة يضاف من ١٠ : ١٢٪ كروم إلى الفولاذ لتجنب صدؤه في الجو . ويجب أن يكون معلوماً أن الفولاذ عالي المانة ذو المحتوى المنخفض من مواد السبك ، عندما يكون في أقصى صلابة له يكون عرضة للتآكل التشققي الإجهادي في الظروف العادية وعندما ترتفع نسبة الرطوبة .

أما الحديد السيليكوني :

وخصوصاً ذلك الذي يحتوي على حوالي ١٥٪ سيليكون يكون أكثر

مقاومة للتآكل عن الفولاذ ، ولكن ولسوء الحظ فإن هذا النوع من الحديد يكون متوافراً لعمليات الصب والقولبة لأنه يكون هشاً للغاية . وبذلك هذا النوع من الحديد مقاومة عالية لفعل الأحماض المؤكسدة والمختزلة (فيما عدا حامض الهيدروفلوريك) ، ويكون أدلؤه جيداً عند التعامل مع الموانع التي تحتوي على معلقات لأن له مقاومة جيدة ضد عوامل البري .



شكل (٢) : متانة الخضوع والمقاومة لفعل التآكل تصنف عائلة الفولاذ إلى أحد عشر صنفاً .

الفولاذ غير القابل للصدأ :

عادة يحتوي الفولاذ غير القابل للصدأ على من ١٠ : ٣٠٪ كروم وقد يحتوي أيضاً على النيكل والموليدنيوم والنحاس والتي تضاف لزيادة المقاومة

للتآكل (ولأسباب أخرى أيضاً) . وكلما ارتفع محتوى الفولاذ من الكروم زادت مقاومته للأوساط المؤكسدة وزادت مقاومته أيضاً للتآكل عند درجات الحرارة العالية . ويستخدم النيكل (حتى ٣٥٪) والنحاس (من ٢ : ٣٪) والموليدنيوم (من ١ : ٤٪) لتحسين المقاومة للتآكل في الأوساط المؤكسدة والتي تكون مقدرتها على الأكسدة أقل من سابقتها . وعملياً تزيد هذه العناصر من مقاومة الفولاذ لفعل حامض الكبريتيك والعديد من الأحماض العضوية ، أما الموليدنيوم فإنه يجد من التنقر بفعل أيون الكلوريد .

ويتوافر الآن في الأسواق أكثر من ٦٠ نوعاً مختلفاً من الفولاذ غير القابل للصدأ . وجميعهم يملك تقريباً نفس المقاومة للتآكل إلا أنها تختلف في خواص نوعية أخرى مثل المتانة وخواص التشغيل والتشكيل . والعديد الكبير من الأنواع المختلفة من الفولاذ غير القابل للتآكل والتي تملك مقاومة ضد التآكل متماثلة قد توقع من ليس له خبرة بهذه الأنواع وتركيبها الكيميائي والبنائي المختلف في أخطاء جسيمة ، وفي الحقيقة فإن المسألة معقدة بالفعل وذلك لأن الأنواع المختلفة من الفولاذ غير القابل للصدأ تملك تركيب بنائي مختلف . فهناك سبائك من الفولاذ المارتزيتي والفريتي (من السلسلة AISI 400....) والاوستيني (السلسلة AISI 300....) ومن الناحية التاريخية فإن هذه التراكيب البنائية الثلاثة تم استخدامها لتمييز فصائل الفولاذ غير القابل للصدأ عن بعضها البعض . ومن مزايا هذه الطريقة في التسمية أن سهولة التشكيل تكون عادة مرتبطة بالتركيب البنائي للسبيكة . ولكن وعلى الرغم من ذلك فإنه من مساوئ هذه الطريقة أنها لا تعطي أي فكرة عن مدى المقاومة للتآكل . ولكن هذه الطريقة لا تفيد في حالة السبائك التي تحتوي على أكثر من تركيب بنائي واحد ، كما أنها لا تهتم بتلك الأنواع من الفولاذ غير القابل للصدأ والتي تتصلد بالترسيب لطور جديد فيها أو التي تزداد صلادة بالآزمان .

ومؤخراً تم استحداث طريقة مبسطة لاختيار سبيكة من سبائك الفولاذ

غير القابل للصدأ أما أساس استخدام هذه الطريقة فهي أنها تقسم سبائك الفولاذ غير القابل للصدأ وذلك عن طريق استخدام مقطع في نهاية التسمية بدلاً من استخدام التركيب الكيميائي أو حتى التركيب البنائي في التسمية .

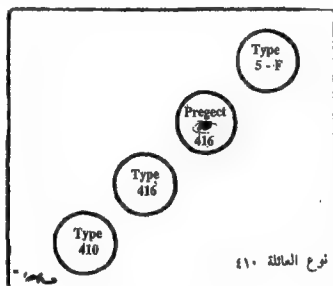
وكما أوضحنا في الجدول رقم (١) فإن أول ما يجب تحديده عند اختيار مادة انشاء وتشيد ما هو تحديد الخواص المطلوبة . وبالنسبة لسبائك الفولاذ غير القابل للصدأ فإن أهم هذه الخواص هو المقاومة لفعل التآكل - فنحن عادة لا نتجه ناحية سبائك الفولاذ غير القابل للصدأ إلا إذا كان الفولاذ العادي لا يستطيع القيام بالعمل دون المعانة من معدل كبير للتآكل أو تأثر عميق في مظهره .

أما الطريقة الجديدة في تسمية فصائل الفولاذ غير القابل للصدأ فهي تقسيم هذه العائلة إلى خمس مستويات مختلفة من حيث المقاومة ضد التآكل وكما هو مبين بالشكل رقم (١) ومن هذا الشكل يتبين أن الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (405) والذي يحتوي على ١٢٪ كروم يتواجد في أدنى مستوى من حيث المقاومة لفعل التآكل ، كذلك فإننا نرى أن المقاومة لفعل التآكل تزداد كلما اتجهنا إلى النوع (430) والذي يحتوي على ١٧٪ كروم وتزداد أكثر في الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (304) والذي يحتوي على ١٨٪ كروم ، ٩٪ نيكل وتزداد زيادة فائقة عن الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (316) والذي يحتوي على ١٧٪ كروم ، ١٣٪ نيكل ، ٢٪ موليبدنوم . كما يتواجد في أعلى الشكل السبيكة (20) والتي تحتوي على ٢٠٪ كروم ، ٣٣٪ نيكل ، ٢٪ موليبدنوم ، ٣٪ نحاس والتي تعد من حيث التركيب في موقع وسيط بين فصائل الفولاذ غير القابل للصدأ والسبائك التي أساسها فلز النيكل .

أما تقسيم مقاومة فصائل الفولاذ غير القابل للصدأ للتآكل إلى خمس مستويات فهو تقسيم يعاني في الواقع من فرط السهولة وذلك لأن الخواص

التآكلية تعتمد بطبيعة الحال على البيئة المحيطة وعلى الرغم من ذلك فإن التقسيم إلى الخمس مستويات السابقة يعد بداية معقولة في عملية التصنيف . وعند استخدام هذه الطريقة للتصنيف نتبع ما يلي :

- ١ - يختار المستوى المطلوب من المقاومة للتآكل من شكل رقم (١) . ولما كان حوالي ٥٠٪ من الفولاذ غير القابل للصدأ المستخدم هو من النوع (304) فإنه يكون من الأفضل أن يؤخذ هذا النوع من الفولاذ محط الاعتبار أولاً . ثم نقرر بعد ذلك عما إذا كان المطلوب مقاومة أكبر للتآكل أو أقل .



شكل (٣) القابلية للتشغيل للفولاذ غير القابل للصدأ .

- ٢ - تؤخذ الخاصية الثانية المطلوبة وهي السمات المطلوبة للتصميم محط الاعتبار ومثال ذلك متانة الخضوع ، فنجد أن السبائك الموضحة بالشكل رقم (١) تملك جميعاً متانة خضوع أقل من حوالي ٥٠٠٠٠ باوند على البوصة المربعة فإذا كان المطلوب متانة خضوع أعلى من ذلك فإنه يتحتم علينا الاختيار من الشكل رقم (٢) - فعلى سبيل المثال إذا كان المطلوب لدينا مقاومة التآكل كذلك الخاصة بالفولاذ من النوع (405) ولكن متانة الخضوع المطلوبة

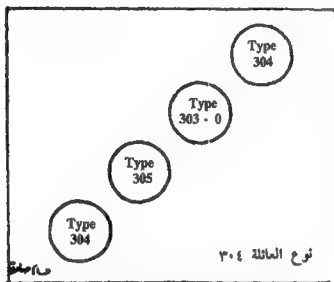
هي ١٠٠٠٠٠ باوند على البوصة المربعة ، فإننا نختار الفولاذ من النوع (410) . أما إذا كان المطلوب نفس المتانة المرتفعة السابقة ، ولكن المطلوب الآن مستوى من مقاومة التآكل يماثل ذلك الخاص بالفولاذ من النوع (430) أو (304) فإننا ننتقل إلى الفولاذ (431) أو إلى الكاستم (450) والذي يحتوي على ١٥٪ كروم ، ٤٪ نيكيل ١,٥٪ نحاس ٠,٨٪ موليبدنوم (سبيكة الكاستم 450 هي اسم تجاري لسبائك الكاربوتر) . وبالنظر في الشكل رقم (٢) فإننا يمكن أن نرى أن سبيكة الكاستم (450) سوف يحتاج إليها في تلك التطبيقات التي تتطلب مقاومة للتآكل كتلك الخاصة بالفولاذ من النوع (304) ومقدرة على التحمل كتلك التي يملكها الفولاذ من النوع (410) .

٣- تؤخذ الآن الصفة التالية عطف الدراسة في عملية الاختيار وهي الخواص التشغيلية (انظر جدول رقم ١) . ويجب أن يكون معلوماً أن معظم الأنواع الأساسية الإحدى عشر من الفولاذ يوجد لها تطورات للمساعدة في عمليات التشغيل والتشكيل المختلفة فمثلاً إذا تم لنا الاختيار لمقاومة للتآكل ومتانة تقع في الحدود الخاصة بالفولاذ من النوع (410) ولكننا نحتاج إلى خواص تشغيلية أفضل فإننا يمكن أن نختار من الشكل رقم (٣) السبيكة التي نحقق لنا ذلك . وبالمثل إذا قرأ القرار الخاص بالاختيار على سبيكة تملك مقاومة ومتانة للتآكل كتلك الخاصة بالفولاذ من النوع (304) ولكنه من المطلوب أيضاً تشغيل جيد على البارد فإنه يمكن أن نختار من تلك التصورات الموضحة بالشكل رقم (٤) .

٤- ونسبر قدماً لتحقيق تلك العوامل الموضحة بالجدول رقم (١) .

وما تقدم يتضح أن طريقة التصنيف الجديدة هي طريقة بسيطة تستخدم مسلك بياني لتصنيف واختيار فصائل الفولاذ . وهي تعد طريقة مفيدة لتقديم تلك الفصائل من الفولاذ لأولئك الذين لم يسبق لهم التعرف عليها . أما من وجهة النظر التآكلية فتعد هذه الطريقة للتصنيف من الطرق

التي تعاني من فرط السهولة كما أنها لا تأخذ في الحسبان التآكل الموضعي مثل التآكل التشققي الإجهادي . ومثل هذه الظواهر يجب أن تؤخذ في الاعتبار على حدة وكما هو مبين بالجدول رقم (٢) . وأيضاً فإن تلك المشتقات من الأنواع الأساسية للفولاذ قد لا تملك نفس المقاومة للتآكل . فعلى سبيل المثال يمكن أن تفقد بعض المقاومة في مجابهة التآكل في بعض الأوساط وذلك عند إضافة الكبريت للفولاذ لتحسين الخواص التشغيلية للفولاذ وكما هو مبين بالشكل رقم (٣) .



شكل (٤) القابلية للتشغيل الفولاذ الغير قابل للصدأ .

النكل وسبائكة :

يعد النكل وسبائكة من مواد الانشاء والتشييد ذات المقاومة العالية للأوساط التي تشمل أيون الكلوريد وتلك الأوساط المختزلة والتي يمكن أن تهاجم الفولاذ الغير قابل للصدأ . ويمكن تحسين مقاومة النكل لتأثير العوامل المختزلة بإضافة فلز الموليبدنوم والنحاس . فالسبيكة (B) والتي تحتوي على ٢٧٪ موليبدنوم ، ٧٣٪ نكل تكون مقاومة لفعل حامض الهيدروكلوريك أما السبيكة (400) والتي تحتوي على ٣٠٪ نحاس ، ٧٠٪ نكل تستخدم بكثرة

في المياه الطبيعية وفي المبادلات الحرارية وهي تملك أيضاً مقاومة جيدة لفعل حامض الهيدروفلوريك وذلك على الرغم من أنها تعاني من ظاهرة التآكل التشقيقي الاجهادي . وعلى الرغم من أن السبيكة (400) تستخدم في بعض التطبيقات التي يستخدم فيها الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (316) فهي تخالفه في كثير من الوجوه . فعلى سبيل المثال فالسبيكة (400) تملك مقاومة محدودة لفعل الأوساط المؤكسدة بينما على النقيض من ذلك يتعايش الفولاذ من النوع (316) مع هذه الظروف .

ولقد سبق لنا توضيح أن الفولاذ غير القابل للصدأ يقاوم فعل الأوساط المؤكسدة نتيجة لاحتوائه على فلز الكروم . والآن إذا أضفنا الكروم إلى النيكل فإننا نحصل على سبائك ذات مقاومة عالية لإمداء عريضة من العوامل المؤكسدة والمختزلة ومن هذه السبائك السبيكة (600) والتي تحتوي على النيكل ، ١٥٪ كروم ، ٧٪ حديد . وإذا أضفنا أيضاً فلز الموليبدنيوم فإننا نحصل على سبيكة أشد مقاومة لإمداء أعرض . من العوامل المؤكسدة والمختزلة كما أنها تملك مقاومة فائقة للتآكل التنفري . بفعل أيون الكلوريد ومن هذه السبائك السبيكة (C) والتي تحتوي على النيكل إضافة إلى ١٥٪ كروم ، ١٥ موليدونيوم ، ٥٪ حديد . وجميع سبائك النيكل تتميز بمقاومة عالية للتآكل عبر الحبيبات والتآكل التشقيقي الاجهادي عند درجات الحرارة العالية ومقاومة عالية أيضاً لفعل الكلوريدات وفي مثل هذه الأوساط يكون الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع الأوستنيتي أكثر عرضة لهذه الأنواع من التآكل .

ومن المهم الإشارة إلى أن الفولاذ غير القابل للصدأ من النوع (430) والذي يحتوي على ١٧٪ كروم ولا يحتوي على أي قدر من النيكل يملك مقاومة عالية في هذه الأوساط .

أما المقاومة للتآكل التنفري التي تملكها تلك السبائك ذات المحتوى

العالي من النيكل والكروم فتكون بصفة عامة أفضل من تلك التي يمكن الحصول عليها في حالة فصائل الفولاذ غير القابل للصدأ وعلى الرغم من ذلك فإنها تكون أكثر عرضة للتآكل عبر حدود الحبيبات ويرجع السبب في ذلك إلى :

(١) أن ذوبانية الكربون في الأوستنيت والتي بدورها تزيد من الميل لتكوين كريد الكروم .

(٢) أنه كلما زاد محتوى السبيكة من مادة السبك كلما زاد استعدادها لترسيب المركبات التي تنشأ من التفاعل بين الفلزات وهذا الترسيب يؤدي إلى خفض المقاومة ضد التآكل عن طريق إفقار البناء البللوري للسبيكة. من كل من : النيكل والموليدنيوم . وترسب كريدات الكروم والمركبات الفلزية عند درجات حرارية تقع في المدى بين ١١٠٠ - ١٨٠٠°ف .

ولذلك نجد أن هناك قيود في استخدام مثل هذه المواد عندما تكون ملحومة . كما لوحظ أيضاً أن الاجهاد يجعل من حدوث التآكل في السبائك التي تحتوي النيكل إضافة إلى ١٥٪ كروم و ٧٪ حديد عند درجات الحرارة العالية (٦٠٠°ف) في التطبيقات التي تتعامل مع المياه . ومن أهم التطبيقات التي تستخدم فيها السبائك التي تحتوي على الكروم هي تلك التطبيقات التي تحتاج العمل فيها عند درجات حرارية مرتفعة نظراً للقوى الميكانيكية العالية لمثل هذه السبائك إضافة إلى مقاومتها العالية لفعل التآكل .

التيتانيوم :

منذ أن تم إدخال التيتانيوم كمادة إنشاء وتشيد بصفة تجارية سنة ١٩٥٠ فإنه تم اعتباره كمادة مقاومة لفعل التآكل . وفي الصناعات الكيماوية فإن النوع المستخدم من التيتانيوم يكون في حدود النقاوة التجارية . ويكتسب التيتانيوم مقاومته لفعل التآكل مثل الفولاذ غير القابل للصدأ نتيجة لتكوينه

لغشاء من الأكسيد الواقى ، ولذلك فإن أدلؤه يكون جيداً في تلك الأوساط المؤكسدة تمثل حامض النيتريك الساخن . أما الغشاء الواقى والذي يتكون في حالة فلز التيتانيوم فإنه يكون أكثر فاعلية عن ذلك الذي يتكون في حالة الفولاذ غير القابل للصدأ ولذلك فإن التيتانيوم يستطيع الأداء جيداً في تلك الأوساط التي تسبب التآكل التنفري والتآكل الشقيقي للفولاذ غير القابل للصدأ (مثل مياه البحر والكلور الرطب والكلوريدات العضوية) وعلى الرغم من كون التيتانيوم مقاوم لمثل هذه الأوساط إلا أنه لا يكون محصن ويكون عرضة للتآكل التنفري وتآكل الشقوق عند درجات الحرارة العالية (أعلى من ٢٥٠°ف في ماء البحر إذا ما تواجدت الشقوق) .

ويملك التيتانيوم مقاومة جيدة لفعل حامض الكبريتيك المخفف وحامض الهيدروكلوريك عند درجات الحرارة المنخفضة . ولقد وجد أن إضافة كميات قليلة (في حدود ٠,٢ ٪) من فلز الباليديوم تحسن مقاومة التيتانيوم لفعل حامض الهيدروكلوريك والأوساط المختزلة الأخرى إلى حد كبير .

ولا يجب أن يفهم مما تقدم أن التيتانيوم هو الحل الناجح لكل مشاكل التآكل . ولكن زيادة الانتاج منه إضافة إلى تطور العمليات التكنولوجية الخاصة بتشغيله وتشكيله قد جعل من في مقدرة تكاليفه أن تنافس بعض السبائك التي أساسها من النيكل أو حتى بعض أنواع الفولاذ غير القابل للصدأ . فانخفاض كثافته يعوض من التكاليف المرتفعة الخاصة به . أيضاً فإن مقاومته العالية لفعل التآكل يسمح باستخدام أنابيب ذات سمك أرق في المبادلات الحرارية .

سبائك النحاس :

يتواجد الآن في سوق مواد الانشاء والتشييد أكثر من ٣٠٠ سبيكة مختلفة من سبائك النحاس . ويسبب ذلك إضافة إلى الاستخدام للكلمتي

النحاس الأصفر والبرونز بصورة تبادلية وبدون تميز الكثير من الخلط عند اختيار مواد الانشاء والتشيد . وحتى يمكن توضيح الأمر بصورة جيدة فإنه يتحتم علينا تصنيف سبائك النحاس إلى الثلاثة أقسام التالية :

١ - النحاس الأصفر (البراس) وهي سبائك النحاس مع الخارصين .

٢ - البرونز وهي سبائك النحاس مع كل من القصدير ، أو الألومنيوم ، أو السيليكون .

٣ - سبائك النحاس مع النيكل .

ويضاف الخارصين إلى النحاس بنسب تتراوح فيما بين ٥% إلى ٤٥% وكقاعدة عامة فإن المقاومة للتآكل تتناقص كلما زاد محتوى السبيكة من الخارصين . وعادة ما تميز السبائك التي تحتوي على أقل من ١٥% خارصين (والتي تملك مقاومة أفضل للتآكل) وبين تلك السبائك والتي تحتوي على كميات أكبر من ذلك . وأهم المشاكل التي تواجه السبائك التي تحتوي على نسب عالية من الخارصين هي : فقد الخارصين نتيجة للتآكل إضافة إلى ظاهرة التآكل التشققي الاجهادي . وفي حالة فقد الخارصين نتيجة للتآكل فإن التآكل يترك الطبقة من السبيكة والتي يحدث بها ذلك على صورة طبقة مسامية خالية من فلز الخارصين . ويمكن أن يحدث ذلك عبر عدة طبقات كما يمكن أن يحدث ذلك عبر موضع معين . أما ميكانيكية حدوث ذلك على وجه التحديد ، فهي ليست معروفة تماماً ؟ فهل يحدث ذلك عن طريق حدوث ذوبان اختياري لفلز الخارصين أم يذوبان الفلزان معاً ثم تحدث إعادة ترسيب لفلز النحاس . على أن الميكانيكية الأخيرة هي الأكثر قبولاً . وتفقد السبائك من النحاس الأصفر ذات المحتوى العالي من فلز الخارصين الخارجي في العديد من الأوساط الحامضية والأوساط المتعادلة إضافة إلى الأوساط القلوية .

ويمكن التغلب على ظاهرة فقد الخارصين وذلك عن طريق خفض

محتوى السبيكة منه فيا دون ١٥٪ ويمكن التقليل من محتوى السبيكة من الخارصين مع الابقاء على الخواص الميكانيكية لها وذلك عن طريق اضافة ١٪ نحاس وذلك كما هو الحال في السبيكة . . (Admiralty Brass) والتي تحتوي على ٣٠٪ خارصين ، ١٪ قصدير إضافة إلى النحاس أو كما هو الحال في النحاس الأصفر من النوع . . . (Naval Brass) والذي يحتوي على ٤٠٪ زنك ، ١٪ قصدير إضافة إلى النحاس . أيضاً فإن إضافة آثار قليلة (في حدود ٠,١ ٪) من الزرنيخ أو الأنتيمون أو الفوسفور تزيد من مقاومة النحاس الأصفر للتآكل شريطة أن يكون هذا النحاس الأصفر من طور واحد هو الطور ألفا (أي الطور الغني بالنحاس) . ويحدث التآكل التشقيقي الاجهادي لسبائك النحاس الأصفر ذات المحتوى العالي من الخارصين في الأجواء الرطبة التي تحتوي على الأمونيا . ومرة ثانية نعيد التأكيد على أنه كلما تناقصت نسبة الخارصين عن ١٥٪ كلما كان ذلك أفضل .

ويمكن لسبائك النحاس الأصفر التي تحتوي على أقل من ١٥٪ خارصين أن تستخدم للتعامل مع العديد من الأحماض والقلويات والمحاليل الملحية على شرط :

١ - أن تكون هذه السبائك معرضة لأدنى حد من التهوية كما يجب أن تكون العوامل المؤكسدة مثل حامض النتريك والبيكرومات غير موجودة .

٢ - يجب ألا تتواجد تلك المركبات التي تكون مع النحاس مركبات قابلة للذوبان (مثل الأمونيا والسيانيد) .

٣ - يجب ألا تتواجد تلك العناصر أو المركبات التي تتفاعل مباشرة مع النحاس مثل الكبريت وكبريتيد الهيدروجين والزرنيق وأملاح الفضة والاسيتيلين .

وتنطبق هذه الشروط على السبائك الأخرى ذات المحتوى العالي من النحاس .

أما البرونز الحقيقي فهو عبارة عن سبيكة من النحاس مع القصدير وعادة يسمى بالبرونز الفوسفوري لأنه يزال أكسدته باستخدام الفوسفور . وفي البرونز يضاف القصدير (من ١ إلى ١٠٪) إلى النحاس بغرض زيادة متانته ومقاومته لفعل التآكل . وأحياناً تطلق كلمة برونز على بعض سبائك فلز النحاس الأخرى . فهناك على سبيل المثال البرونز الألوميني (هو سبيكة من النحاس تحتوي على ٥٪ المونيوم) والبرونز السيليكوني (هو سبيكة من النحاس تحتوي على ٣٪ سيليكون) وكلا السبكتين السابقتين لا تحتوي على أي نسبة من فلز القصدير . ويتسبب وجود الألومنيوم في البرونز في زيادة المقاومة لتآكل البري كما أنها تزيد المقاومة للتآكل التشققي الاجهادي كما أنه يتسبب في تحسين خواص السبيكة عند درجات الحرارة العالية أما إضافة السيليكون فإنها تتسبب أساساً في تحسين الخواص عند درجات الحرارة العالية .

أما سبائك النحاس مع النيكل (والتي تحتوي على ١٠ - ٣٠٪ نيكل) فهي تعد أشد سبائك النحاس مقاومة لفعل التآكل . ولذلك فإن هذه السبائك تلقي تطبيقات متعددة في الوحدات التي تتعامل مع الماء مثل وحدات التبادل الحراري . . إلخ . كما تم إستحداث سبيكة للنحاس تحتوي على ٣٪ كروم للتطبيقات التي لها متانة عالية للخضوع .

الألومنيوم :

يمكن القول بصفة عامة أن سبائك الألومنيوم (خصوصاً سبائك الألومنيوم مع النحاس السلسلة 2000 Cu-Al) تكون أقل مقاومة لفعل التآكل عن الألومنيوم النقي على المستوى التجاري . وتضاف عناصر السبك إلى فلز الألومنيوم بقصد زيادة المتانة وتحسين الخواص الميكانيكية . أما طريقة الترقيم لأعضاء هذه المجموعة من السبائك فهي موضحة بالجدول رقم (٣) .

جدول رقم (٣) التمييز بين سبائك الألومنيوم

السلسلة	عنصر السبك الأساسي
1 xxx	لا توجد أي عناصر للسبك (على الأقل ٩٩,٠٠٪ الومنيوم)
2 xxx	النحاس
3 xxx	المنجنيز
4 xxx	السيليكون
5 xxx	الماغنسيوم
6 xxx	منجنيز وسيليكون
8 xxx	فلزات أخرى

أما الحروف والأرقام التي تعقب الحروف فهي ترتبط بظروف المعالجات الحرارية التي تتعرض لها السبيكة . وأما السبائك الشائعة الاستخدام في الصناعات الكيميائية فهي السلاسل من السبائك التالية : 1 xxx, 3 xxx, 5 xxx, 6 xxx .

أما مقاومة فلز الألومنيوم لفعل التآكل فهي تعتمد على الغشاء الواقعي من الأكسيد والتي تتكون على سطحه . ويكون هذا الغشاء من الأكسيد ثابتاً في المحاليل المائية والتي يقع الرقم الهيدروجيني لها (PH) في الحدود بين ٤,٥ - ٨,٥ . وعند الأرقام الهيدروجينية التي تقل أو تزيد عن تلك السابقة فإن ميل الألومنيوم للتآكل يزداد . ويكون للمكون المستخدم للوصول إلى الرقم الهيدروجيني المرتفع أو الرقم الهيدروجيني المنخفض دور كبير وجنباً إلى جنب مع الرقم الهيدروجيني في تحديد معدل التآكل . فمثلاً فلز الألومنيوم مقاوم جيد للفعل التآكل في حامض النيتريك المركز . ويستخدم الألومنيوم في الوحدات التي تستخدم ماء عال النقاوة ولاحتواء ونقل العديد من المحاليل

العضوية . وقد تسبب الكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض مشاكل عند تخزينها في خزانات من فلز الألومنيوم . كذلك فإن الهاليدات العضوية والأحماض العضوية اللامائية يجب تجنبها تماماً .

وهناك بعض سبائك الألومنيوم والتي تكون عرضة للتآكل عبر حدود الحبيبات وذلك كنتيجة لتفاعلات التعتيق التي تحدث عند درجات حرارية منخفضة وما يتبعها من حدوث ترسبات داخل حدود الحبيبات ويمكن للتآكل عبر حدود الحبيبات في هذه الحالة أن يفصح عن نفسه على صورة تآكل تقشري أو على صورة تآكل تشققي إجهادي .

ولا يعد التآكل التقشري أو التآكل التشققي الإجهادي مشكلة ذات بال على المستوى التجاري بالنسبة للسلاسل من السبائك التالية, 4xxx, 6xxx, 1xxx... 3xxx أو حتى السلسلة 5xxx والتي تحتوي على نسبة من فلز الماغنسيوم لا تتجاوز ٣٪ . أما السلاسل من السبائك والتي تعاني من كل من التآكل التقشري والتآكل التشققي الإجهادي فهي السلاسل : 2xxx, 5xxx ذات المحتوى العالي من فلز الماغنسيوم والسلسلة 7xxx ومثل هذه السبائك لم يعد لها أي استخدام في خطوط الإنتاج الخاصة بالصناعات الكيماوية . ويمكن استخدام المعالجات الحرارية (كفرط التعتيق... Overaging) لتحسين خواص السبائك المعرضة للأنواع السابقة الذكر من التآكل . كذلك فإنه من المعروف منذ القدم أن السبيكة التي تتكون من الألومنيوم والخارصين والماغنسيوم تكون أكثر السبائك عرضة للتآكل التشققي .

أما التآكل الخلفاني فيبرز كمشكلة رئيسية عندما يستخدم الألومنيوم في المنشآت الفلزية المعقدة . فهو يتصرف كأنود بالنسبة لمعظم مواد الانشاء والتشيد كالحديد والفولاذ غير القابل للصدأ والتيتانيوم والنحاس والنيكل وسبائكه . وإذا ما تكونت خلية جلفانية تآكلية فإن النتيجة تكون تآكل الألومنيوم . ومثل هذه الخلايا تسبب في عدم نجاح المنشأ في الخدمة كما أنها

تؤدي إلى بروز مشكلة ثانية وهي : أنه طالما أن الألومنيوم سوف يتصرف كأنود ويتآكل فإن الجزء الآخر من الخلية سوف يتصرف كاثود ، وغالباً ما يكون التفاعل عند الكاتسود منتجاً للهيدروجين ، وقد يتسبب ذلك في حدوث تصدعات وتشريخات بسبب الهيدروجين في الأجزاء المجاورة ذات المتانة العالية والمشيعة من الفولاذ عال المتانة أو الفولاذ غير القابل للصدأ .

بعض مواد الانشاء والتشييد الأخرى :

لقد استخدم الرصاص لعدة الآلاف من السنين في عمل الأنابيب الناقلة للمياه ، وهو مقاوم أيضاً لبعض الأحماض غير العضوية مثل حامض الكبريتوز وحامض الكروميك والفوسفوريك والهيدروفلوريك البارد والكبريتك إلا أنه يجب تجنب تواجده حامض الفورميك والخليك . ويملك الرصاص مقاومته لفعل التآكل نتيجة تكون نواتج التآكل والتي تشكل غشاءً واقياً إلا أنه يمكن أن يكون عرضة للتآكل البري .

ومن الفلزات الحرارية فلز التتالم وهو فلز واسع الاستخدام في الصناعات الكيماوية . ومعظم التطبيقات تشمل التعامل مع المحاليل الحامضية والتي لا يمكن التعامل معها بالحديد أو بالسبائك التي أساسها من النيكل .

إلا أن التتالم على الرغم من ذلك ليس بمادة الانشاء والتشييد المناسبة للتعامل مع القلويات الساخنة أو ثالث أكسيد الكبريت أو الفلور . كذلك فإن فلز التتالم يمتص بسهولة الهيدروجين ليكون هيدريد التتالم الهش . ويحذو حذو التتالم كل من فلز التيتانيوم والزركونيوم .

أما الزركونيوم ومبائكه فيتسح استخدامها في التطبيقات النووية إضافة إلى التطبيقات التي تحتاج لمقاومة عالية لفعل الحرارة والماء والبخار . وبالإضافة إلى المتانة العالية التي تملكها هذه المواد عند درجات الحرارة

المرتفعة . فإنها تملك أيضاً مقاومة عالية لفعل حامض الهيدروكلوريك والكبريتيك (إلى تركيز يصل إلى ٧٠٪) وحامض الفوسفوريك إلى تركيز يصل إلى + ٨٠٪ . إلا أن الزركونيوم وسبائكه هي مواد إنشاء وتشيد غير مناسبة للتعامل مع حامض الهيدروفلوريك .

ويعتمد الزركونيوم في مقاومته لفعل التآكل على الغشاء الرقيق الواقعي من طبقة الأكسيد .

وعند التعامل مع الفلزات النبيلة (كالفضة والذهب والبلاتين) فإن هناك عناية يجب أن تؤخذ للحد من التآكل الجلفاني والذي يمكن أن يحدث للأجزاء من المنشأ والتي تصنع من فلزات أقل نبلاً . ولكن الوضع في هذه الحالة عكس ما سبق أن أشرنا إليه في حالة الفلز الألومنيوم .



الفيزياء



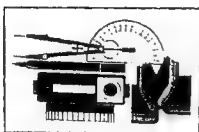
المؤلف	العنوان	رقم الكتاب
[أ. د. أحمد شوقي عمار] رئيس قسم الرياضيات جامعة بيروت العربية [والطبيعة]	□ أساسيات الفيزياء ٤/١ (أربعة أجزاء) - الجزء الأول : خواص المادة والحرارة والكهربية - الجزء الثاني : المغناطيسية والصوت والضوء - الجزء الثالث : التجارب العملية والمختبر - الجزء الرابع : مسائل محاولة في الفيزياء	160 161 162 163
[أ. د. إبراهيم شريف] [أ. د. علي حكاك] [أ. د. إبراهيم شريف]	□ الفيزياء (١) الحرارة وخواص المادة والصوت □ الفيزياء (٢) الكهرباء والمغناطيسية والبصريات □ الفيزياء (٣) النظرية الحركية للغازات والحرارة الديناميكية	173 174 175
[أ. د. علي حكاك] [أ. د. إبراهيم شريف]	□ الفيزياء الحديثة Modern Physics □ الوحدات الدولية لا - جداول التحويل والثوابت الفيزيائية	176 177
[أ. د. إبراهيم شريف] [أ. د. جمعة ود. كمال] [أ. د. محمد أحمد جمعة] أ. دكتور محمد أحمد جمعة	□ النظرية الحركية للغازات والحرارة الديناميكية □ Kinetic Theory and Thermodynamics □ الاشعاع الذي (دليل وطرق الوقاية) □ أساسيات الفيزياء الطبية وأجهزتها □ التلوث الفيزيائي وفوق الصوتيات	174 179 180 181 184
[أ. د. أحمد شوقي عمار] رئيس قسم الرياضيات والطبيعة جامعة بيروت العربية	□ سلسلة الفيزياء المتقدمة (تسعة كتب) 1 - خواص المادة 2 - الكهربية 3 - الحرارة 4 - المغناطيسية 5 - الضوء 6 - الصوت 7 - الفيزياء العملية (الجزء الأول) 8 - الفيزياء العملية (الجزء الثاني) 9 - مسائل محاولة في الفيزياء	164 165 166 167 168 169 170 171 172
[أ. د. عمار وأ. د. عز العرب] [أ. د. شوقي عمار] [مهندس : باسل نفاع]	□ تطبيقات في الفيزياء الكهربية باستخدام الميكروكمبيوتر - باسك - 1 □ تطبيقات الفيزياء - باسك - 2	150 151



**كيمياء
وهندسة
كيميائية
ورباضات**



المؤلف	العنوان	رقم الكتاب
[د. عبد اللطيف أبو السعود]	□ الكيمياء لطلبة الهندسة (الحسابات الكيميائية) .	285
[د. عبد المجيد / د. زعطوط]	□ الكيمياء الهندسية	286
[د. مجاهد / د. بكر]	□ مبادئ الكيمياء الصناعية للمهندسين	287
[د. مجاهد / د. بكر]	□ الكيمياء العملية للمهندسين	288
[د. ابراهيم سالم منصور]	□ اقتصاديات الهندسة الكيميائية وتصميم المصانع	406
[د. ابراهيم سالم منصور]	□ التآكل والتصدى له في الهندسة الكيميائية .	407
[د. ابراهيم سالم منصور]	□ هندسة الديناميكا الحرارية الكيميائية .	408
[د. عبد اللطيف أبو السعود]	□ الكمبيوتر ومحاكاة العمليات الكيميائية	402
[د. نبيل عبد المنعم]	□ تكنولوجيا الطاقة النووية (مدخل)	409
	● رياضيات Calculus	
	● سلسلة الرياضيات الهندسية	
[د. برهامي حشيش]	□ الوسيط في حساب التفاضل والتكامل	182
[د. برهامي حشيش]	□ الوسيط في الجبر والهندسة التحليلية	183
[د. برهامي حشيش]	□ الوسيط في الهندسة الوصفية المترية (١)	185
[د. برهامي حشيش]	□ الوسيط في الهندسة الوصفية المترية مسائل محلولة في (٢)	186
[د. محمد عز العرب]	□ الوسيط في رياضيات الهندسة المدنية	187
[د. شوقي صفار]	□ الوسيط في رياضيات الهندسة الكهربائية	186
[د. السيد عبد المعطي]	□ الرياضيات المتقدمة (١) الجزء الأول	189
[د. السيد عبد المعطي]	□ الرياضيات المتقدمة (٢) الجزء الثاني	190
[د. السيد عبد المعطي]	□ الرياضيات المتقدمة (٣) الجزء الثالث	410
[د. عمر السباخي]	□ مذكرات في الرياضيات الهندسية (الجزء الأول)	191
[د. عمر السباخي]	□ مذكرات في الرياضيات الهندسية (الجزء الثاني)	192
[د. عمر السباخي]	□ مذكرات في الرياضيات الهندسية (الجزء الثالث)	193
[د. أحمد الشريف]	□ الهندسة الوصفية التطبيقية	372
[د. أبو الحسن - د. الجندي]	□ موسوعة الرياضيات التطبيقية [٥ / ١]	415
	● هندسة الانتاج :	
[د. رشدي حمودة]	□ الأسس الهندسية في المشروعات الصناعية (١)	283
[د. رشدي حمودة]	□ الأسس الهندسية في المشروعات الصناعية (٢)	284
[د. حسن رجب السيد]	□ الوسيط في هندسة الانتاج	289
[د. حسن رجب السيد]	□ مبادئ في هندسة الانتاج	290
[د. فؤاد راشد / د. السيد]	□ مبادئ في هندسة الانتاج	291
[د. حمودة]	□ أساسيات هندسة الانتاج في تشغيل المعادن (نقل)	292
[د. نصر الدمر]	□ تكنولوجيا هندسة الانتاج واساسياتها [٢ / ١]	414



• ميكانيكا
 • رسم هندسي
 • مساحة

المؤلف	العنوان	رقم الكتاب
	● ميكانيكا Mechanics	
[د. علاء الدين حمدي]	□ الاستاتيكا وتطبيقاتها (١٩٨٦)	204
[د. علاء الدين حمدي]	□ الديناميكا وتطبيقاتها (١٩٨٦)	205
[د. فاروق البرقي]	□ الميكانيكا للمهندسين (١) الاستاتيكا	206
[د. فاروق البرقي]	□ الميكانيكا للمهندسين (٢) الديناميكا	207
	□ الميكانيكا للمهندسين (٣) ديناميكا مجموعة الجسيمات والأجسام المتصلة	208
[د. جلال القبرصي]	□ الميكانيكا النيوتونية وبالوحدات الدولية للثروة SI	382
[د. جلال القبرصي]	□ مسائل محلولة في الميكانيكا النيوتونية	209
[د. وشلي حمودة]	□ الهندسة الميكانيكية (الهندسة الحرارية / التبريد / تكييف الهواء)	210
[د. حمودة]	□ كراسة تمرينات الهندسة الميكانيكية .	312
	● رسم هنلمي E. Drawing :	
[د. بيومي / د. جمعة]	□ اساسيات الرسم الهندسي. (١)	293
[د. جمعة]	□ التدريبات والتطبيقات / كراس (٢)	294
[د. حسني / د. رشاد الدين]	□ الرسم المللي (أساسيات)	295
[د. رشاد الدين]	□ الرسم والإنشاء المللي	296
[د. بيومي / زكريا / القشلان]	□ الرسم الهندسي لغة للمهندسين	298
[د. رشاد الدين]	□ الهندسة الوصفية	299
[د. جمعة]	□ رسم وإنشاء الماكينات « الكهربائية والميكانيكية »	300
	● مساحة Surveying :	
[د. محمود حسني / د. محمد رشاد الدين]	□ الكتبة المساحة ٥/١ أجزاء :	.
	□ (١) المساحة التفصيلية والطوبوغرافية (الجزء الأول)	194
	□ (٢) المساحة التفصيلية والطوبوغرافية (الجزء الثاني)	195
	□ (٣) المساحة الطبوغرافية والجيويدسية	196
	□ (٤) المساحة التاكومترية والفتوتوجرامترية	197
	□ (٥) تطبيقات المساحة والجيويدسيا باستخدام الميكروكمبيوتر	198
	□ المساحة الهندسية (الجزء الأول)	199
	□ المساحة الهندسية (الجزء الثاني)	200
[د. محمود حسني / د. محمد رشاد الدين]	□ المساحة الجيويدسية والتصويرية	201
[د. رشاد الدين]	□ المساحة العملي (الجزء الأول)	202
	□ المساحة العملي (الجزء الثاني)	203

علوم هندسية

عمارة ، هندسة مدنية

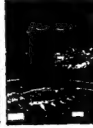
هندسة كهربائية ،

هندسة كيميائية زراعية ،

ميكانيكية



المؤلف	المنوان	رقم الكتاب
	أولاً : العمارة : ARCHITECT	
[الدكتور محمد عبدالمال ابراهيم]	□ سلسلة العمارة العربية [٦/١]	237
[عميد كلية الهندسة المعمارية جامعة بيروت العربية]	(١) العمارة والعمران في الوطن العربي	239
	(٢) العمارة المحلية والمعاصرة : الشخصية المصرية «	374
	(٣) العمارة الخليجية [١] بين الوم والأمس والمستقبل	416
	(٤) العمارة الخليجية [2] بين الأصالة والتجديد	417
	(٥) البيئة والعمارة	375
	(٦) العمارة الإسلامية	
[الدكتور نبيل حسن]	□ الموسوعة المعمارية [٥/١]	148
[كلية الفنون الجميلة جامعة القاهرة قسم العمارة - جامعة بيروت العربية]	(١) المنظور الهندسي والظل	234
	(٢) طرق وعناصر الانعراج	
	(٣) الملاعب والقرى الأولمبية	235
[الدكتور نبيل السراج]	(٤) الكمبيوتر والعمارة « Basic »	236
[كلية الهندسة المعمارية - تحت الطبع]	(٥) العمارة الداخلية وثمانية الديكور	236
		411
جامعة الاسكندرية [د. مجدي موسى]	□ التصميمات التنفيذية في العمارة [٣/١] حجم كبير	
	● التفاصيل في المباني (٣ أجزاء في كتاب واحد)	
[د. نبيل السراج]	□ التصميم المعماري في مباني المستشفيات	377
	□ أسس تصميم وتجهيز أقسام العمليات للجراحة العامة	378
العدد الأول ٨٥	□ المجلة المعمارية / تصدر عن كلية الهندسة المعمارية بجامعة بيروت العربية [1]	238
العدد الثاني ٨٦	□ المجلة المعمارية / تصدر عن كلية الهندسة المعمارية بجامعة بيروت العربية [2]	279
العدد الثالث ٨٧ [د. مجدي موسى]	□ المجلة المعمارية / تصدر عن كلية الهندسة المعمارية بجامعة بيروت العربية [3]	373
	□ دراسات في العمارة المصرية [المناخ والعمارة]	248
	□ التطور العمراني لمدينة القدس	
[م . وفاعي]	□ الانشاءات الخرسانية في البلدان العربية (الخرسانة في الطقس الحار	412



المؤلف	المحتوى	رقم الكتاب
	ثانياً : الهندسة المدنية : Civil Eng.	
[د. عيلو والمديوي]	□ مبادئ في الهندسة المدنية وللأقسام الكهربائية والميكانيكية والكيميائية	247
[د. الدرويش / د. عوض]	□ مقاومة واختيار المواد ٢/١ (جزآن)	263
[د. شحاتة / د. عوض]	□ الخلطات الخرسانية (طبعة ١٩٨٦)	264
[د. شحاتة / د. عوض]	□ خواص مواد البناء واختياراتها	265
[د. حسام خانم]	□ مقاومة واختيار المواد المعدنية	266
[د. متولي / د. عبدالرحمن]	□ خواص وتصميم الخلطات الخرسانية	267
[وزارة الصناعة]	□ المواصفات القياسية المصرية للمواد المعدنية	268
[د. محمد علي بركات]	□ مواد البناء واختياراتها القياسية	269
[د. محمد رشاد الدين مصطفى]	□ خواص مواد البناء واختياراتها القياسية	270
[وزارة الصناعة]	□ مواصفات الأعمال في الخرسانة المسلحة	271
[د. محمود حلمي]	□ عقود ومواصفات الأعمال في الهندسة المدنية	272
[د. الدرويش ، شحاتة ، عوض]	□ مواد البناء	273
[د. محمود توفيق سالم]	□ أساسيات الجيولوجيا الهندسية	274
[د. محمود توفيق سالم]	□ هندسة الطرق (١)	275
[د. سالم]	□ هندسة الطرق والمطارات (٢)	276
[د. محمد غانم]	□ هندسة الطرق [إنجليزي]	277
[د. سالم]	□ هندسة النقل والمرور	278
[د. حميدة / د. سالم]	□ هندسة السكك الحديدية ٢/١ (جزآن)	
	● الجزء الأول : V.I	279
	● الجزء الثاني : V.II	280
[د. إبراهيم عيلو]	□ هندسة الموانئ والمنشآت البحرية (جزآن)	
	- الجزء الأول : V.I	281
	- الجزء الثاني : V.II	282
[د. الجنائفي]	□ الهيدروليكا وتطبيقاتها في الهندسة المدنية جزء (١)	301
[د. الجنائفي]	□ الهيدروليكا وتطبيقاتها في الهندسة المدنية جزء (٢)	302
[د. الجنائفي]	□ المنشآت الهيدروليكية	303
[د. الفتياني]	□ الهيدرولوجيا ومبادئ هندسة الري	304
[مهندس حسن يونس]	□ تطبيقات الكمبيوتر في الهيدروليكا (باسيك)	143



علوم هندسية هندسة مدنية [تابع]

رقم الكتاب	العنوان	المؤلف
241	□ تصميم المنشآت المعدنية	[د. حسام محمد غانم]
242	□ تصميم الكباري المعدنية (أسس التصميم وشروط التنفيذ)	[د. شعبان ود. غانم]
243	□ المنشآت المعدنية طبعة ١٩٨٦	[د. محمود حسن متولي]
244	□ الكباري الخرسانية	[د. محمود حلمي]
245	□ النظم الهندسية للتغذية بالمياه والصرف الصحي	[د. العدوي]
246	□ النظم الهندسية للتركيبات الصحية داخل المباني	[د. العدوي]
249	□ سلسلة مذكرات الخرسانة المسلحة (٦/١): Reinforced Concrete Fundamentals (١) (تأريخ معلولة)	[د. زغلول]
250	□ Reinforced Concrete Design (٢) (تأريخ معلولة)	[د. قريش]
251	□ Reinforced Concrete Structure (٣) (تأريخ معلولة)	[د. حلمي / م. زيدان]
252	□ Reinforced Concrete Design Data (٤) (تأريخ معلولة)	[د. حلمي / م. زيدان]
253	□ (٥) العناصر الخرسانية المعرضة للقوى اللامركزية	[د. يوسف عجاج]
254	□ (٦) تحليل وتصميم القطاعات الخرسانية المسلحة	[د. يوسف عجاج]
226	□ Retaining Walls الحوائط الساندة	[د. أسامة الشافعي]
227	□ Foundations (٢/١) جزآن * الجزء الأول : استكشاف الموقع ، الأساسات السطحية ، الحوائط الساندة	[د. أسامة الشافعي]
228	□ * الجزء الثاني : تجهيز الموقع - ترميم الأساسات □ ميكانيكا التربة (٢/١) جزآن	[د. أسامة الشافعي]
229	□ * الجزء الأول : الخواص الأساسية للتربة	[د. أسامة الشافعي]
230	□ * الجزء الثاني : التطبيقات الهندسية	[د. أسامة الشافعي]
231	□ Soil Mechanics and Foundation Engineering ٢/١	[د. فتحي عبدربه]
232	□ Soil Mechanics and Foundation Engineering	[د. أسامة الشافعي]
233	□ Foundation Eng. (نقل)	[د. أسامة الشافعي]
382	□ مبادئ الهيدروليكا وميكانيكا الموائع (١)	[د. أحمد عزت الأنصاري]
383	□ مبادئ الهيدروليكا وميكانيكا الموائع (٢)	[د. أحمد عزت الأنصاري]



تعريف بالمؤلف

الأستاذ الدكتور/ ابراهيم سالم منصور.

- استاذ الهندسة الكيماوية بجامعة الاسكندرية.
- الحائز على جائزة جامعة الاسكندرية للتشجيع العلمي عام ١٩٨٣.
- الحائز على جائزة الدولة التشجيعية في جمهورية مصر العربية عام ١٩٨٤.
- الحائز على وسام العلوم والفنون من الطبقة الأولى عام ١٩٨٤.
- عضو مجلس الاستشارات والبحوث لمحافظة الاسكندرية والبحيرة في مصر.
- رئيس مجلس إدارة المركز الدولي للاستشارات والتدريب المنصور بالاسكندرية مصر.

قام بالتدريس في كل:

- كلية الهندسة جامعة الاسكندرية في جمهورية مصر العربية.
- كلية الهندسة جامعة المنيا في جمهورية مصر العربية.
- معهد كيا العالي للتكنولوجيا بأسوان في جمهورية مصر العربية.
- كلية الهندسة جامعة بغداد في الجمهورية العراقية.

مؤلفات أخرى للمؤلف صادرة عن نفس دار النشر:

- هندسة التآكل والطرق الفنية للتصدي له.
- اقتصاديات الهندسة الكيماوية وتصميم المصانع.
- حركية التفاعل الكيماوي ومقدمة في تصميم المفاعلات.

ندوات علمية اشترك فيها المؤلف:

- التآكل الفلزي - الأسس العلمية والمعالجة العلمية والتي عقدت بمركز الدراسات العليا والبحوث بجامعة الاسكندرية عام ١٩٨٢.
- التآكل الفلزي مسباته وطرق التصدي له والتي عقدت بمركز الدراسات العليا والبحوث بجامعة الاسكندرية عام ١٩٨٣.
- معالجة المياه الصناعية والتي عقدت بشركة أبو قير للأسمدة والصناعات الكيماوية بالاسكندرية - مصر.
- التآكل الفلزي والتي عقدت بمقر نقابة المهندسين المصرية بمحافظة المنيا.

مؤتمرات علمية اشترك فيها المؤلف بأبحاثه:

- المؤتمر الذي أقامه الاتحاد الوطني لطلبة العراق عام ١٩٨٠، ١٩٨١.
- مؤتمر التآكل في الكويت عام ١٩٨٣، ومؤتمر اخيا ١٩٨٠ في ألمانيا الغربية.

أبحاث المؤلف:

للمؤلف ٦٥ بحثاً منشورة في مختلف الدورات العلمية العالمية في كل من المملكة المتحدة - ألمانيا - ك - بلجيكا - اسبانيا - ايطاليا - الهند - مصر - العراق.

Bibliotheca Alexandrina



0566202

شركة منشورات
دار الراتب الجامعية
DAR EL-RATEB AL-JAMIAH



تلفون ٧١٧١٩٩ - ٧١٧٩٧٩ - ٣٠٩٥٠٥ - الفاكس ٤١١٢٨٠٨ - INTERCO - صندوق بريد ١٩٥٢٢٩ بيروت - لبنان
Tel. 817149 - 818723 - 804803 - Tel. INTERCO 41128018 - P.O. Box 195229 - Beirut - Lebanon